

INTENSITÄTSMESSUNGEN IN RAMAN-SPEKTREN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

vorgelegt von

HEINZ W. SCHRÖTTER

aus Gablonz

November 1959

1960

Berichterstatter: Prof. Dr. Walther GERLACH

Tag der mündlichen Prüfung: 24. 2. 1960



1. Zur Messung der Intensität von Raman-Linien
(Sonderdruck aus „Zeitschrift für angewandte Physik“ 12. Band, 6. Heft, 1960, Seite 275-280)
2. Intensitätsmessungen in Raman-Spektren
(Sonderdruck aus „Zeitschrift für Elektrochemie, Band 64, Heft 6, 1960, Seite 853-866)

Zur Messung der Intensität von Raman-Linien

Von HEINZ W. SCHRÖTTER*

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. Februar 1960)

Die photoelektrische Messung der Intensität von Raman-Linien bringt immer noch einige apparative Aufgabestellungen mit sich. Zur Steigerung der Leistungsfähigkeit der Raman-Registriereinrichtung der Firma Steinheil, München, werden gegenüber der von BEHRINGER [1] angegebenen Anordnung einige apparative Ergänzungen vorgenommen. Zur Auswertung der Spektren muß man das vom Brenner emittierte Spektrum und die spektrale Empfindlichkeit der gesamten Anordnung genau kennen. Außerdem muß bei der Messung der Intensitäten von Raman-Linien farbiger Substanzen eine Absorptionskorrektur angebracht werden.

1. Die Raman-Lampe

Es wurde ein luftgekühlter Hg-Niederdruckbrenner vom Typ „Toronto“ mit wassergekühlten Elektroden verwendet [1], [2]. Der Kühlwasser-Kreislauf wurde an einen Ultra-Thermostaten NBS der Fa. Haake, Berlin-Steglitz, angeschlossen, der meist auf 20° C eingestellt wurde. In Tabelle 1 sind die Wellenzahlen ν und die integrierten Intensitäten I_s der Linien des an Mastix-Emulsion gestreuten Lichtes des Brenners im Bereich von 3900 bis 6250 Å aufgeführt.

Für Hg-e wurde $I_s = 1000$ gesetzt. Die Buchstaben a bis m bezeichnen die starken Hg-Linien in der üblichen Weise. Stromstärke 15 A, Kühlwassertemperatur 20° C, Lufttemperatur 100° C.

Die Intensitäten sind bezüglich der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur korrigiert worden. Sie sind nur jeweils innerhalb einer Größenordnung als genau anzusehen, da die Empfindlichkeit zur Erfassung der schwachen Linien stufenweise gesteigert werden mußte. Die beobachteten Werte entsprechen etwa den Intensitäten der eingestrahlten Linien, weil die gestreute Intensität einerseits ν^4 proportional ist, andererseits durch konservative Extinktion (Streuung) um den Faktor $\frac{1 - \exp(-\text{const} \cdot \nu^4 L)}{\text{const} \cdot \nu^4 L}$ geschwächt wird.

Diesen Faktor erhält man durch Einsetzen des Trübungskoeffizienten $\tau = \text{const} \cdot \nu^4$ in die Gl. (2) für die Absorptionskorrektur. Die Vernachlässigung von $\exp(-\text{const} \cdot \nu^4 L)$ verursacht nur im langwelligen Spektralbereich (grün—gelb—rot) einen merklichen Fehler.

Tabelle 1

ν (cm ⁻¹)	I_s	ν (cm ⁻¹)	I_s
25621	0,2	19895	0,12
25610	0,015	19816	0,022
m 25592	0,75	19595	0,007
l 25093	15	19526	0,029
k 24705	600	19461	0,0035
i 24516	85	19159	0,0025
h 24335	0,22	18899	0,0025
24147	0,005	18804	0,022
23177	0,01	18674	0,073
g 23039	2,9	18635	0,06
23016	0,14	18568	0,012
f 22995	7,6	18553	0,002
e 22938	1000	18539	0,004
21340	0,0007	18498	0,014
21262	0,0015	c 18307	925
21171	0,002	18132	0,0045
21056	0,003	18017	0,015
20923	0,0007	17614	0,095
20906	0,0035	b 17327	160
20730	0,0015	a 17264	166
20709	0,0055	17226	0,05
20686	0,0008	17181	0,011
20473	0,0045	17062	0,05
20444	0,015	17025	0,015
20413	0,0012	Na 16972	0,3
d 20336	5,8	Na 16956	0,1
20155	0,17	16462	0,06
20115	0,003	16326	0,09
20073	0,013	16035	0,15
20029	0,002		

Ein doppelter Kühlmantel für das Raman-Rohr ermöglichte die Filterung des Erregerlichtes. Der innere Kühlmantel enthielt eine fast gesättigte KNO₃-Lösung; im äußeren wurde Wasser umgepumpt, das von einem Thermostaten F der Fa. Haake auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde.

* Auszug aus Diss. München 1960

2. Die Verhältnisschaltung

Zur Ausschaltung des Einflusses von lang- und kurzzeitigen Schwankungen der Intensität der Lichtquelle wurde eine Verhältnisschaltung angewandt. Sie gestattet, den Quotienten der Intensitäten des im Raman-Rohr gestreuten Lichtes und des Erregerlichtes zu messen. Ein zweiter Multiplier vom Typ

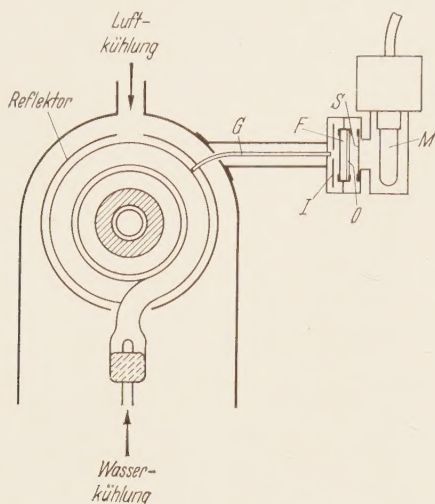


Abb. 1. Anordnung des Vergleichsmultipliers an der Raman-Lampe

RCA 1P21 empfängt Licht vom Hg-Brenner und liefert das Referenz-Signal. Das Licht ist so spektral zu filtern, daß es nur die jeweils verwendete Erregerlinie enthält, da sich die Intensität der einzelnen Hg-Linien bei Änderung der Entladungsbedingungen (z. B.

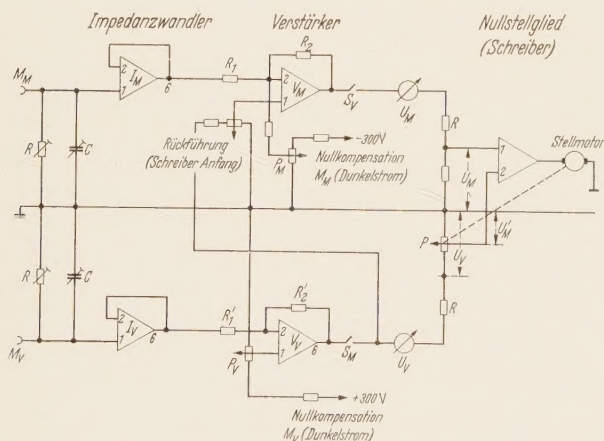


Abb. 2. Prinzipschaltbild der Verhältnisschaltung

der Stromstärke oder der Temperatur) im Hg-Brenner in verschiedener Weise ändert.

Abb. 1 zeigt die gewählte Anordnung. Ein Glasstab G leitet durch Totalreflexion das Licht von der Wendel des Brenners auf ein auswechselbares Absorptionsfilter F für Hg-k, Hg-e oder Hg-c. Eine Irisblende I am Ende des Glasstabes gestattet die Schwächung des Lichtstromes. Der Vergleichs-Multiplier M_V empfängt das vom Filter durchgelassene und von einer Opalscheibe O nochmals geschwächte, nunmehr diffuse Licht. Ein Schieber S gestattet die Unterbrechung des Lichtstroms ohne Änderung der Einstellung der Irisblende. Die einzelnen Teile des Gehäuses sind gegeneinander durch Asbestscheiben wärmeisoliert, um eine Erhöhung des Dunkelstromes

des Multipliers M_V durch Erwärmung vom Brenner her zu verhindern.

Bisher wurden nur Verhältnisschaltungen angegeben, die nach der Wechsellicht-Wechselstrom-Methode arbeiten. Durch das Choppieren des Lichtes geht aber die Hälfte der vorhandenen Intensität verloren. Beim CARY-Raman-Spektrophotometer der Applied Physics Corporation, Pasadena, wurde dieser Intensitätsverlust dadurch vermieden, daß das Choppieren mit einem Sektorspiegel erfolgt, der das Licht abwechselnd auf zwei Multiplier lenkt, deren Signale dann wieder vereinigt werden.

Es war wünschenswert, diesen umständlichen Weg zu vermeiden. Deshalb wurde nunmehr für die ohne Intensitätsverlust arbeitende Gleichlicht-Gleichstrom-Methode von BOCK auf Anregung von BRANDMÜLLER eine Verhältnisschaltung entwickelt, die von der Fa. Knott, München, geliefert wird. Abb. 2 zeigt das Prinzipschaltbild.

Die Signalspannungen vom Meß- und Vergleichs-Multiplier (M_M bzw. M_V) gelangen über eine die Empfindlichkeit und die Zeitkonstante regelnde RC -Kombination an jeweils einen zur Anpassung des Widerstandes als Impedanzwandler geschalteten Verstärker I_M bzw. I_V der Fa. G.A. Philbrick Researches, Boston (Modell K 2-X). Diese beiden Verstärker sind vollständig gegengekoppelt, so daß ein hoher Eingangswiderstand erscheint (einige 100 M Ω) und infolge der hohen Leerlaufverstärkung (etwa 30000fach) eine entsprechende Linearität gewährleistet ist. Von den beiden Impedanzwandlern aus gelangt das Signal zu zwei Verstärkern der gleichen Type K 2-X (V_M bzw. V_V), die derart durch R_1 , R_2 bzw. R'_1 , R'_2 gegengekoppelt sind, daß eine etwa zehnfache Verstärkung erfolgt.

In diese Verstärker werden jeweils auch noch die Kompensationsspannungen für die Dunkelströme und Nullpunkteinstellungen eingespeist.

Vom Verstärker V_V gelangt das Vergleichssignal über ein Anzeigeinstrument U_V und einen Vorwiderstand R zum Potentiometer P des Rhode u. Schwarz-Schreibers (Kompensograph Typ Enograph-G). Das Meßsignal gelangt ebenfalls über ein Instrument U_M zum Schreiber.

Das Meßsignal U_M und das am Abgriff des Potentiometers P entstehende Signal U'_M wird auf die beiden Eingänge des als Nullverstärker geschalteten Schreibers gegeben. Der Schreibermotor verstellt den Abgriff des Potentiometers P so, daß $U_M = U'_M$, d.h. die Spannung an den Eingangsklemmen des Schreiberverstärkers = 0 ist. Die dem Abgriff am Potentiometer P entsprechende Strecke auf der Schreiberskala zeigt demzufolge das Verhältnis zur gesamten an P liegenden Spannung an. Um den Anfangspunkt an der Schreiberskala einstellen zu können, wird eine Rückführung zum Verstärker V_M eingeführt. Eine genaue Kompensation der Dunkelströme, die zum Signal beitragen, ist erforderlich. Zu diesem Zweck wurden entsprechende Schalter (S_V bzw. S_M) und Potentiometer (P_M bzw. P_V) eingebaut. Die Konstanz der Kompensation ist infolge der geringen Dunkelströme der verwendeten Multiplier selbst über lange Zeiten gut. Allerdings muß bei jeder Änderung der Multiplierspannung oder der Empfindlichkeit erneut kompensiert werden. Die Netzspannung für den Schreiber wurde durch einen magnetischen Spannungskonstanthalter stabilisiert.

Durch eine besondere Zusatzeinrichtung ist es möglich, die zusätzlich in den Enographen eingebaute Schreibbreitenverdoppelung beizubehalten.

Die Wirksamkeit der Verhältnisschaltung wurde durch wiederholtes Registrieren der Linie 459 cm^{-1} von CCl_4 bei verschiedenen Brennerstromstärken überprüft. Abgesehen von geringen statistischen Schwankungen war die registrierte Maximumintensität der Linie im Bereich von 7 bis 16 A von der Stromstärke unabhängig. Abb. 3 zeigt als Beispiel die Registrierung der Linie $k-459\text{ cm}^{-1}$ bei drei verschiedenen Stromstärken ohne und mit Verhältnisschaltung. Die Intensität der Linie Hg-h bleibt bei der Messung mit der Verhältnisschaltung nicht konstant, weil sie bei Erhöhung der Stromstärke nicht so stark ansteigt wie die Intensität der Erregerlinie Hg-k. Dies zeigt, wie wichtig es ist, nur die jeweils verwendete Erregerlinie zur Erzeugung des Referenzsignals zu benutzen.

3. Die spektrale Empfindlichkeit der Apparatur

Die spektrale Empfindlichkeit setzt sich im allgemeinen aus zwei Teilen zusammen: der spektralen Durchlässigkeit des Spektrographen und der spektralen Empfindlichkeit des Multipliers. Bei der Verwendung eines Steinheil-GH-Spektrographen an Stelle eines Monochromators mit festem Austrittsspalt spielt der erste Anteil infolge der Vignettierung eine besonders große Rolle. Man muß daher bei der Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit, die mit Hilfe einer Wolframbandlampe Wi 16 der Fa. Osram durchgeführt wurde, darauf achten, daß der Spektrograph in der gleichen Weise ausgeleuchtet wird wie bei der Registrierung der Raman-Spektren. Abb. 4 zeigt die verwendete Anordnung. Das Wolframband der Lampe wird auf eine Irisblende abgebildet, mit deren Hilfe der kreisförmige Ausschnitt in der Mitte des Bandes, für den die Lampe von der PTB, Braunschweig, geeicht wurde, ausgeblendet wird. Das durchgelassene Licht fällt auf eine Mattscheibe unmittelbar vor dem Spalt, die als sekundäre Lichtquelle zur Ausleuchtung des Spektrographen dient.

Neben dem RCA 1P21 wurde für einen Teil der Messungen ein EMI 6094 A verwendet. Zur Erzeugung der notwendigen hochstabilisierten Gleichspannung dient ein Netzgerät NSHV-2,5 der Fa. Knott, das die kontinuierliche reproduzierbare Einstellung der Spannung zwischen 500 und 2500 V gestattet. Die Empfindlichkeit des Multipliers EMI 6094 A ist bei gleichem Rauschen um einen Faktor 2 bis 3 besser als die des RCA 1P21, der seinerseits schon besonders ausgesucht war. Nunmehr ist es möglich, mit so engen Spalten zu registrieren, daß die Isotopenstruktur der Linie 459 cm^{-1} von Tetrachlorkohlenstoff schon mit dem sog. mittleren Kameraarm ($f=640\text{ mm}$) des GH-Spektrographen aufgelöst werden kann (Abb. 5).

4. Die Integrationseinrichtung

Im Gegensatz zur Maximumintensität ist die integrierte Intensität einer Raman-Linie unabhängig von allen Einflüssen der Apparatur, die nur eine lichtverteilende Wirkung haben [3], sowie von der Registriergeschwindigkeit und der Zeitkonstante. Es ist daher unbedingt erforderlich, die integrierten Intensitäten der Linien zu bestimmen, wenn man reprodu-

zierbare und vergleichbare Ergebnisse erhalten will. Dies kann auf verschiedene Weisen geschehen:

a) Durch weites Öffnen des Ausgangsspalt nach SUSCHTSCHINSKI [4]. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß diese Methode nur für Linien mit einheitlichem Profil richtige Ergebnisse liefert [5].

b) Das gleiche gilt für die von BERNSTEIN und ALLEN [6] angegebene Berechnung der integrierten

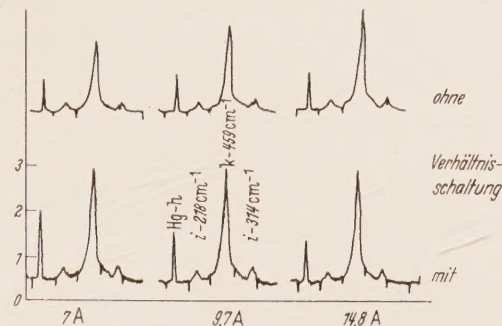


Abb. 3. Wirkung der Verhältnisschaltung auf die Registrierung von Raman- und Hg-Linien bei verschiedenen Brennerstromstärken

Intensität aus Maximumintensität und Halbwertsbreite [5].

c) Bis auf etwa 2% genaue Ergebnisse erhält man durch das Planimetrieren der Linienflächen auf dem Registrierstreifen. Dieses Verfahren ist jedoch bei sorgfältiger Durchführung sehr zeitraubend.

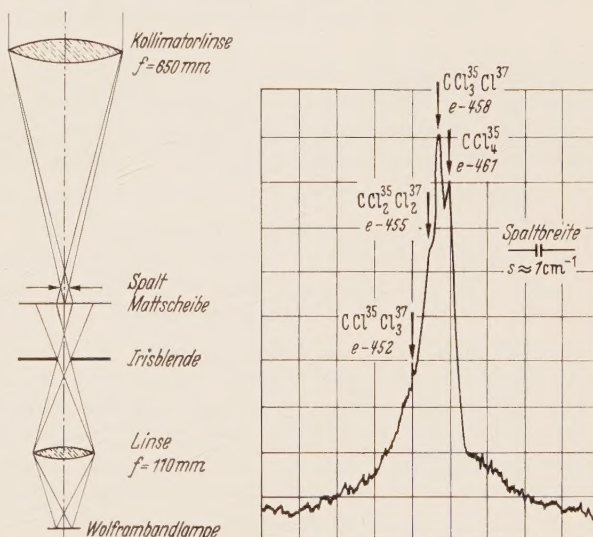


Abb. 4. Anordnung zur Bestimmung der spektralen Empfindlichkeit

Abb. 5. Isotopenstruktur der Raman-Linie $e-459\text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff

d) Die besten Ergebnisse liefert die direkte elektronische Integration während der Registrierung. Sie erfolgt mit der von Bock entwickelten und von der Fa. Knott serienmäßig hergestellten Integrations-einrichtung (Type IBG). Ihre Wirkungsweise wird von WEBER [7] beschrieben.

Für die Auswertung ist es besonders vorteilhaft, wenn als Integrationsschreiber der gleiche Typ verwendet wird wie zur Registrierung des Spektrums selbst. Deshalb wurde für die Integration ebenfalls ein Enograph-G der Fa. Rhode u. Schwarz gewählt. Er gestattet die Aufzeichnung synchroner Marken auf beiden Registrierstreifen, wodurch die Auswertung sehr erleichtert wird.

Durch eine besondere Zusatzeinrichtung wird gewährleistet, daß auch dann der richtige Integralwert aufgezeichnet wird, wenn die Schreibbreitenverdoppelung des Intensitätsschreibers wirksam wird.

Bei einer Papiergeschwindigkeit von 12 mm/min am Intensitätsschreiber entspricht 1 cm² Fläche auf

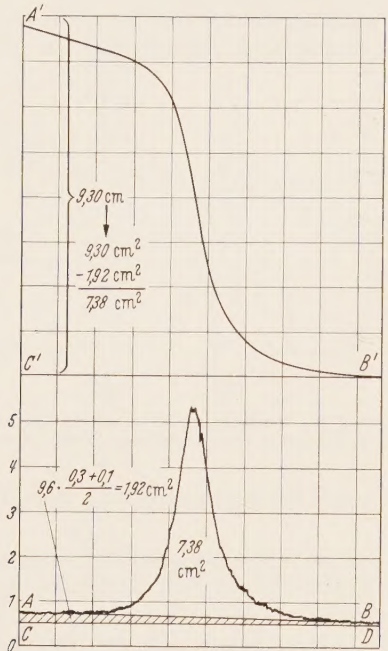


Abb. 6. Bestimmung der integrierten Intensität

dem Registrierpapier zwischen Nulllinie und Registrierkurve einem Ausschlag des Integrationsschreibers von 1 cm (bei Zeitkonstanteneinstellung $I \sim 1$ sec) und Vollausschlag des Schreibers für 100 V). Durch Ver-

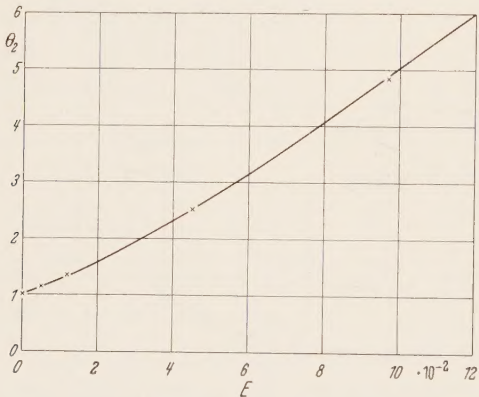


Abb. 7. Zur Absorptionskorrektur. Abhängigkeit des Korrekturfaktors θ_2 von der Extinktion E für die Schichtdicke 1 cm. $\times \times \times$ Gemessene Werte, — nach Gl. (2) berechneter Verlauf

änderung dieser Zeitkonstante kann man den Integralwert um die Faktoren 2, 4 und 8 herabsetzen, durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Integrationsschreibers (Vollausschlag für 30, 10 bzw. 3 V) um die Faktoren $3^{1/3}$, 10 und $33^{1/3}$ erhöhen. Die Genauigkeit der Integrationseinrichtung wurde überprüft, indem mit Hilfe eines Akkumulators konstante Spannungen an den Intensitätsschreiber gelegt wurden. Die so entstehenden Rechteckflächen über der Nulllinie wurden mit dem Maßstab ausgemessen, planimetriert und elektronisch integriert. Die Übereinstimmung der elektronisch gemessenen Integralwerte mit den Rechteckflächen ist besser als die der planimetrierten Werte.

Im Mittel beträgt die Abweichung im ersten Fall 0,7%, im zweiten Fall 1%. Die Messungen erstreckten sich über einen ganzen Tag, eine Änderung der Genauigkeit war im Laufe dieser Zeit nicht feststellbar. Die Genauigkeit wird in erster Linie begrenzt durch die Konstanz des Nullpunkts des Intensitätsschreibers, dessen Lage von Zeit zu Zeit kontrolliert werden muß.

Bei der praktischen Auswertung der Raman-Spektren, d.h. bei der Bestimmung der integrierten Intensitäten der Raman-Linien, kommt es wesentlich auf die richtige Abtrennung des Untergrundes an, der mitintegriert wird. Dazu wurde folgende Methode erprobt:

Auf dem Registrierstreifen des Intensitätsschreibers (Abb. 6) werden zunächst die Integrationsgrenzen A, B festgelegt und auf den Registrierstreifen des Integrationsschreibers übertragen. Dann wird der Untergrund von der Linie getrennt. Die zwischen der Trennungslinie AB und der Nulllinie CD gelegene Fläche, meist ein Trapez, wird dann mit dem Maßstab bestimmt und vom Integralwert abgezogen.

Einige Spektren von Tetrachlorkohlenstoff wurden mit Hilfe dieser Methode und zum Vergleich mit der Planimeter-Methode ausgewertet.

Tabelle 2

CCl_4 ν (cm ⁻¹)	Planimeter				Elektrische Integration			
	218	314	459	762/790	218	314	459	762/790
I_b	0,78	0,905	1	0,69	0,82	0,92	1	0,71
	0,77	0,89	1	0,70	0,75	0,90	1	0,69
	0,775	0,89	1	0,69	0,76	0,89	1	0,67
	0,75	0,85	1	0,735	0,75	0,87	1	0,71
Mittelwert	0,765	0,885	1	0,705	0,77	0,895	1	0,695

Die beobachteten integrierten Intensitäten I_b sind auf die Intensität der Linie 459 cm⁻¹ bezogen. Die Abweichungen der Mittelwerte betragen höchstens 1%.

Wenn sich verschiedene Linien im Spektrum überlappen, wird die Trennung der ihnen zuzuschreibenden Integralwerte schwierig. Bei starker Überlappung muß man auf die Planimetermethode zurückgreifen.

Bei stark ansteigendem Untergrund (z.B. bei fluoreszierenden Substanzen) nimmt die Genauigkeit der elektronischen Integration ab, da der zur Berücksichtigung des Untergrundes abzuziehende Wert oft größer ist als der eigentliche Integralwert.

5. Die Absorptionskorrektur

Zur Bestimmung der Intensitäten der Raman-Linien farbiger Substanzen ist es notwendig, den Einfluß der Absorption zu eliminieren. Dazu wurden verschiedene Methoden von LIPPINCOTT, SIBILIA und FISHER [8], KECKI [9], BEHRINGER [1] und REA [10] angegeben.

Mit sehr guter Näherung kann man den Einfluß der Absorption auf die Intensität einer Raman-Linie in zwei voneinander unabhängige Anteile aufspalten: in die Absorption des erregenden Lichtes auf dem Wege bis zum streuenden Molekül und die Absorption des gestreuten Lichtes auf dem Wege zum Spalt bzw. Streurohrfenster.

LIPPINCOTT u. Mitarb. [8] leiten unter vereinfachenden Voraussetzungen für die beobachtete Inten-

sität den Ausdruck

$$I_b = I_w \cdot \frac{1}{\Theta_1} \cdot \frac{1}{\Theta_2} \left. \begin{aligned} &= (K \cdot Q \cdot I_0 \cdot c \cdot L) \cdot \frac{1 - e^{-\frac{1}{2} \pi \kappa_0 R c}}{\frac{1}{2} \pi \kappa_0 R c} \cdot \frac{1 - e^{-\kappa L c}}{\kappa L c} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ab. Darin bedeuten I_b bzw. I_w die beobachtete bzw. die korrigierte Intensität der Raman-Linie, Θ_1 bzw. Θ_2 die Korrekturfaktoren für die Absorption des erregenden bzw. des gestreuten Lichtes, K eine durch das streuende Molekül bestimmte Konstante, Q den Querschnitt des Streurohrs, I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes pro Flächeneinheit, c die molare Konzentration, L die Länge des bestrahlten Teiles des Raman-Rohres, κ_0 bzw. κ den natürlichen molaren Absorptionskoeffizienten bei der Wellenlänge des erregenden bzw. des gestreuten Lichtes und R den Radius des Raman-Rohres.

BEHRINGER [1] kommt in seinen Überlegungen zu dem gleichen Ausdruck

$$\Theta_2 = \frac{\kappa L c}{1 - e^{-\kappa L c}} \quad (2)$$

als Korrekturfaktor für die Absorption der Raman-Streustrahlung. Neuerdings konnte er zeigen [11], daß man auch unter strengeren Voraussetzungen zu dem gleichen Ergebnis kommt. Dies gilt speziell für den Fall, daß das Streurohr ohne Abbildungslinse direkt vor dem Spalt steht. Dabei wird das wirksame Streuvolumen durch Totalreflexion an den Wänden des Streurohrs vergrößert, was sich in einer Erhöhung der beobachteten Intensität auswirkt [12]. Die Korrektur für die Absorption des erregenden Lichtes wurde von BEHRINGER [1] nach der Methode des „inneren Standards“ durchgeführt, bei der jeweils eine Raman-Linie des Lösungsmittels als Referenzlinie verwendet wird. Die Intensität dieser Referenzlinie wird durch die Absorption des erregenden Lichtes auf dem Weg zum streuenden Molekül in gleicher Weise geschwächt wie die Intensität der Raman-Linien des gelösten Stoffes.

REA [10] gibt eine empirische Methode zur Absorptionskorrektur an. Die Bestimmung des Korrekturfaktors Θ_2 für die Absorption der Raman-Streustrahlung wurde nach dieser Methode durchgeführt, um die Anwendbarkeit der Gl. (2) zu prüfen. Zunächst wurde eine Reihe von Lösungen von Methylorange und Kristallviolett in Methanol so zusammengestellt, daß sie für die Erregerlinie Hg-e alle die gleiche und möglichst kleine Extinktion besitzen, während die Extinktion für die Raman-Linien e-2835 und e-2944 cm⁻¹ von Methanol bei den verschiedenen Lösungen in einem weiten Bereich variiert. Die Extinktionsmessungen erfolgten mit einem Unicam-Spektralphotometer SP 500. Sodann wurde die Intensität I_b der beiden genannten Raman-Linien des Methanols gemessen und in willkürlichen Einheiten als Funktion der Extinktion E für die Schichtdicke 1 cm aufgetragen. Die Kurve wird für $E \rightarrow 0$ extrapoliert, der Ordinatenabschnitt sei I_{b0} . Dann erhält man Θ_2 durch Auftragen von I_{b0}/I_b als Funktion von E (Abb. 7). Die so gewonnenen Meßpunkte (Kreuze) stimmen sehr gut mit der durchgezogenen Kurve überein, die den Verlauf von Θ_2 nach Gl. (2) darstellt, wenn man als

effektive Streurohrlänge $L = 22$ cm annimmt. Dies erscheint nach den geometrischen Abmessungen der Raman-Lampe als sinnvoll. Die gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit der berechneten Kurve zeigt, daß die Gl. (2) mit guter Näherung angewandt werden kann, wenn das Raman-Streurohr ohne Abbildungslinse direkt vor dem Spektrographenspalt steht, was bei allen Messungen dieser Arbeit der Fall war.

Mit einer zweiten Reihe von Lösungen kann man in analoger Weise den Korrekturfaktor Θ_1 bestimmen. Darauf wurde verzichtet, da die Methode des „inneren Standard“ den gleichen Zweck erfüllt.

Zusammenfassung

1. Die von BEHRINGER [1] beschriebene Raman-Registriereinrichtung der Fa. Steinheil wurde weiter verbessert und ergänzt:

a) Eine *Verhältnisschaltung* gestattet die Messung des Intensitätsverhältnisses von Streulicht zu Erregerlicht und schaltet dadurch Störungen durch Intensitätsschwankungen des Brenners weitgehendst aus. Im Bereich von 7 bis 16 A bleibt die registrierte Intensität der Raman-Linien von der Brennerstromstärke unabhängig (Abb. 3).

b) Die Verwendung eines *Multipliers* vom Typ EMI 6094 A brachte eine Empfindlichkeitssteigerung um einen Faktor 2 bis 3. Damit war es möglich, die Isotopenstruktur der Linie 459 cm⁻¹ von Tetrachlorkohlenstoff aufzulösen (Abb. 5).

c) Die elektronische *Integrationseinrichtung* hat sich gut bewährt. Bei erhöhter Genauigkeit gegenüber der Planimeter-Methode gestattet sie eine schnelle und bequeme Bestimmung der integrierten Intensitäten. Eine Methode zur Abtrennung der Intensität des Untergrundes wurde angegeben und erprobt (Abb. 6).

2. Es wurden die Wellenzahlen und die integrierten Intensitäten der Linien eines luftgekühlten Hg-Niederdruckbrenners vom Typ „Toronto“ mit wassergekühlten Elektroden bestimmt (Tabelle 1).

3. Durch Vergleich der experimentellen Methode von REA [10] zur Bestimmung der *Absorptionskorrektur* mit der von LIPPINCOTT u. Mitarb. [8] und BEHRINGER [1] angegebenen Formel [Gl. (2)] konnte gezeigt werden (Abb. 7), daß die Formel das richtige Ergebnis liefert, wenn das Streurohr ohne Abbildungslinse direkt vor dem Spalt steht.

Über Ergebnisse, die mit den in dieser Arbeit beschriebenen Anordnungen, Geräten und Methoden hinsichtlich spezieller Probleme erzielt wurden, wird an anderer Stelle [13] berichtet.

Herrn Professor Dr. WALTHER GERLACH möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit danken. Herrn Professor Dr. JOSEF BRANDMÜLLER, Bamberg, danke ich für die Anregung zu der Arbeit, für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts und für Hinweise und Ratschläge. Herrn Privatdozent Dr. HERIBERT MOSER, München, Herrn Professor Dr. JOSEF BEHRINGER, Eichstätt, und Herrn Dr. GOTTHARD GLATZER, Bamberg, danke ich für Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird dafür gedankt, daß sie Herrn Professor BRANDMÜLLER die für die Durchführung dieser Arbeit notwendigen Geräte zur Verfügung stellte und dem Verfasser finanzielle Hilfe gewährte.

Literatur: [1] BEHRINGER, J.: Z. Elektrochem. **62**, 544 (1958). — [2] MOSER, H.: Coll. Spectr. Int. VI, p. 490. London: Pergamon Press 1957. — [3] BRANDMÜLLER, J., u.

- H. MOSER: Z. angew. Phys. **9**, 567 (1957). — [4] SUSCHTSCHINSKIJ, M.M.: J. Exp. Theor. Phys. UdSSR. **22**, 755 (1952). — [5] BRANDMÜLLER, J., u. H. SCHRÖTTER: Z. Physik **149**, 131 (1957). — [6] BERNSTEIN, H.J., and G. ALLEN: J. Opt. Soc. Amer. **45**, 237 (1955). — [7] WEBER, U.: Diplomarbeit München 1959. — [8] LIPPINCOTT, E.R., J.P. SIBILLA and R.D. FISHER: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 83 (1959). — [9] KECKI, Z.: Prace Konf. Elektrochem., Warszawa 1957, p. 697. — [10] REA, D.G.: J. Opt. Soc. Amer. **49**, 90 (1959). — [11] BEHRINGER, J.: Vortrag bei der IV. Tagg über Molekülspektroskopie, Bologna 1959. — [12] BRANDMÜLLER, J.: Optik **12**, 389 (1955). — [13] SCHRÖTTER, H.W.: Z. Elektrochem. (im Druck).

Dipl.-Phys. HEINZ W. SCHRÖTTER,
Physikalisches Institut der Hochschule Bamberg

Intensitätsmessungen in Raman-Spektren

Von Heinz W. Schrötter



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547415_0007

Intensitätsmessungen in Raman-Spektren

Von HEINZ W. SCHRÖTTER*)

Aus dem Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg

(Eingegangen am 12. Februar 1960)

Drei Methoden zur Bestimmung einer „absoluten Intensitäts-Skala“ für Raman-Linien werden kritisch gegenübergestellt. Da die Ergebnisse nicht übereinstimmen, muß man sich weiterhin mit relativen Intensitätsangaben begnügen.

Die Raman-Linien ν_1 und $2\nu_2$ von Schwefelkohlenstoff werden in ihre Komponenten aufgelöst. Eine Gegenüberstellung mit Messungen von Stoicheff an CS_2 -Dampf ergibt gute Übereinstimmung. Aus dem Intensitätsverhältnis der Fermi-Resonanz-Komponenten wird auf das Verhältnis der Intensitäten von Grund- und Oberton geschlossen.

Die Resonanz-Raman-Spektren von Lösungen von p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin und p-Nitrodiäthylanilin in Benzol und Methanol wurden photoelektrisch registriert und die Wellenzahlen und die Intensitäten der Linien in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Bei der „optimalen Konzentration“ sind die Linien am besten zu beobachten. Bei den Linien größerer Intensität konnten die Depolarisationsgrade bestimmt werden. Zum Vergleich wurden auch die Infrarot-Spektren registriert.

I. Zur Frage der „absoluten Intensität“ einer Raman-Linie

Fast gleichzeitig haben Whiffen [1] und Brandmüller und Schrötter [2] versucht, eine absolute Einheit für die Intensität von Raman-Linien zu finden. Nach der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek [3] wird die Intensität I_j einer Raman-Linie durch die Spur $3\bar{\alpha}'_j$ und die Anisotropie $\gamma'_j{}^2$ des Tensors (α'_j) der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten q_j der Normalschwingungen ν_j bestimmt:

$$I_j \sim (45\bar{\alpha}'_j{}^2 + 13\gamma'_j{}^2) \quad (1)$$

und zwar in dieser Form für natürliches Einfallslight und Beobachtung senkrecht zur Einstrahlungsrichtung.

Bei der von Bernstein und Allen [4] eingeführten Standardintensität S_j dient die Intensität der Linie $\nu_1 = 459 \text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff**) als Intensitätseinheit. Sie definieren***)

$$S_j = \frac{(45\bar{\alpha}'_j{}^2 + 13\gamma'_j{}^2)_X \cdot (1 + e_1)_{\text{CCl}_4}}{(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 13\gamma'_1{}^2)_{\text{CCl}_4} \cdot (1 + e_j)_X} = \frac{(45\bar{\alpha}'_j{}^2 + 7\gamma'_j{}^2)_X}{(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 7\gamma'_1{}^2)_{\text{CCl}_4}} \quad (2)$$

Es wäre also möglich, eine absolute Intensitäts-Skala für Raman-Linien aufzustellen, wenn die von Whiffen [1] als Skalenfaktor bezeichnete Größe $(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 7\gamma'_1{}^2)_{\text{CCl}_4}$ genau bestimmt werden könnte.

Bisher wurde diese Bestimmung auf drei verschiedene Weisen versucht:

a) Whiffen [1] leitet den Wert des Skalenfaktors indirekt aus der von Allen und Bernstein [6] gemessenen Standardintensität der e_{1g} -Linie von Benzol ($\nu_{11} = 850 \text{ cm}^{-1}$) zu

$$(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 7\gamma'_1{}^2)_{\text{CCl}_4} = 28 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^4 \text{ AME}^{-1} = 17 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \quad (3)$$

*) Auszug aus Dissertation München 1959.

**) Die Numerierung der Normalschwingungen erfolgt nach Herzberg [5].

***)) Abweichend von der Definition von Bernstein und Allen sei in der Standardintensität S_j auch der Entartungsgrad g_j enthalten.

ab*). Die Wahl dieser Linie ist in [7] näher begründet.

b) Aus der Messung des Intensitätsverhältnisses von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff folgte dagegen [2, Tab. 4] für den Skalenfaktor der Wert $58 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$. Die ursprüngliche Annahme, Whiffen habe den Entartungsgrad der Linie $\nu_{11} = 850 \text{ cm}^{-1}$ von Benzol nicht berücksichtigt [2, S. 149], erwies sich als falsch. Bei der weiteren Suche nach der Ursache für die große Diskrepanz zwischen den beiden Ergebnissen entdeckte Whiffen**) einen Fehler bei der Berücksichtigung des inneren Feldes in [2]. Bei der Berechnung des Schwächungsfaktors, der die Schwächung der Intensität der Rayleigh-Linie durch Interferenz infolge der Nahordnung der Moleküle in der Flüssigkeit ausgleichen soll [2, S. 135], wurde der Einfluß des inneren Feldes auf die Intensität der Rayleigh-Linie berücksichtigt. Das ist nicht notwendig, da das innere Feld auf die Intensität von Raman- und Rayleigh-Linien in gleicher Weise wirkt und sein Einfluß infolgedessen bei der Verhältnisbildung herausfällt. Somit ist in [2, Gleichung (11)] für $f^2(n)$ an Stelle von 2,2 der Wert 1,30 einzusetzen, was für den Schwächungsfaktor $F = 14,3$ ergibt.

Dadurch erniedrigt sich der Wert des Skalenfaktors nach der in [2] angewandten Methode auf

$$(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 7\gamma'_1{}^2)_{\text{CCl}_4} = 56 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^4 \text{ AME}^{-1} = 34 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} \quad (4)$$

c) Neuerdings ist es Yoshino und Bernstein [8, 9, 10] erstmals gelungen, die Raman-Spektren von Gasen photoelektrisch zu registrieren. Aus ihren Ergebnissen kann man wiederum einen neuen Wert für den Skalenfaktor ableiten, wie sich aus dem Diskussionsbeitrag von Whiffen zu [9] ergibt. Aus den Intensitäten der

*) Die Dimension $\text{cm}^4 \text{ AME}^{-1}$ (AME = atomare Masseneinheiten) bzw. $\text{cm}^4 \text{ g}^{-1}$ entsteht durch die übliche Normierung der Normalkoordinaten, die diesen die Dimension $\text{cm g}^{1/2}$ gibt.

**) Private Mitteilung.

Rayleigh-Linie von Neopentan $C(CH_3)_4$ und der Raman-Linien ν_1 von Methan sowie ν_1 und ν_2 von Benzol bestimmen sie den Mittelwert der Ableitung der Polarisierbarkeit nach den Normalkoordinaten für die beiden polarisierten Benzol-Linien zu

$$\bar{\alpha}'_1 = 2,31 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ AME}^{-1/2} \quad \text{für } \nu_1 = 3061 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und}$$

$$\bar{\alpha}'_2 = 1,20 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ AME}^{-1/2} \quad \text{für } \nu_2 = 992 \text{ cm}^{-1} \quad [9, \text{Tab. 2}].$$

Aus diesen Werten und den von Allen und Bernstein [6] bestimmten Standardintensitäten und Depolarisationsgraden der beiden Benzol-Linien ergibt sich für den Skalenfaktor

$$(45\bar{\alpha}'_1{}^2 + 7\bar{\alpha}'_2{}^2)_{CCl_4} = 18 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^4 \text{ AME}^{-1} = 11 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}. \quad (5)$$

Die großen Unterschiede in den Ergebnissen der drei Methoden zeigen, daß sie als Grundlage einer absoluten Intensitäts-Skala für Raman-Linien nicht geeignet sind.

Das Ergebnis der Messung am flüssigen Tetrachlorkohlenstoff ist problematisch, weil die verwendeten Formeln von Placzek [3] unter der Voraussetzung abgeleitet wurden, daß die streuenden Moleküle frei orientierbare Systeme darstellen. Ihre Anwendbarkeit auf Flüssigkeiten ist daher beschränkt.

Dagegen enthalten die Überlegungen von Whiffen [1] die Voraussetzung, daß die Benzolmoleküle nicht um eine Achse in der Molekülebene rotieren. Das Rotationsbehinderungspotential von Benzol ist mit etwa 9 kT zwar groß, eine Rotationsschwingung mit kleiner Amplitude bleibt aber sicher erhalten, wie z.B. aus der Verbreiterung der Rayleigh-Linie folgt [11]. Ihr Einfluß auf den Wert des Skalenfaktors nach [1] ist aber schwer abzuschätzen. Das genaueste Ergebnis ist von einer direkten Messung an Gasen zu erwarten. Der Umweg der Methode c) ist noch nicht befriedigend. Leider war es Bernstein mit seiner Apparatur bisher nicht möglich, Messungen an Tetrachlorkohlenstoff-Dampf durchzuführen.

Zusammenfassend bleibt zu sagen, daß das Problem einer absoluten Intensitäts-Skala für Raman-Linien noch nicht zufriedenstellend gelöst ist. Man muß sich also weiterhin mit relativen Angaben begnügen. Als Referenzlinien werden fast ausschließlich Tetrachlorkohlenstoff-Linien verwendet; die russischen Autoren bevorzugen die depolarisierte Linie $\nu_4 = 314 \text{ cm}^{-1}$, während man sich sonst meist auf die polarisierte Linie $\nu_1 = 459 \text{ cm}^{-1}$ bezieht.

Eine depolarisierte Linie hat den Vorteil, daß ihre Intensität durch die Apparatpolarisation weniger verfälscht wird. Andererseits sind die meist besonders intensiven Raman-Linien der totalsymmetrischen Schwingungen, deren Intensität aus theoretischen Gründen besonders interessiert, alle polarisiert, so daß sie etwa in der gleichen Weise verfälscht werden wie die polarisierte Linie von Tetrachlorkohlenstoff. Durch die Isotopenstruktur und den breiten Fuß (siehe [12], Abb. 5) ist keine Störung zu befürchten, wenn man

integrierte Intensitäten bestimmt, was auch aus anderen Gründen (siehe z.B. [2, 13]) unbedingt erforderlich ist. Besonders wesentlich ist aber, daß die Bestimmung des bisher noch nicht genau genug bekannten Skalenfaktors zur Umrechnung in absolute Raman-Intensitäten sicher am besten mit Hilfe der Linie $\nu_1 = 459 \text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff möglich sein wird, da diese Linie im Gaszustand infolge der Kugelsymmetrie des Moleküls keine Rotationsstruktur hat [14]. Es erscheint somit ratsam, sich schon jetzt auf diese Linie zu beziehen, um eine spätere Umrechnung zu vermeiden.

II. Die Struktur der Raman-Linien von Schwefelkohlenstoff

Ein drei-atomiges lineares Molekül wie CS_2 oder CO_2 hat drei Normalschwingungen, von denen eine, nämlich ν_2 , zweifach entartet ist ([5] Abb. 25b). Da das Molekül ein Symmetriezentrum besitzt, gilt das Alternativverbot, d.h. die totalsymmetrische Schwingung ν_1 ist nur im Raman-Effekt erlaubt, während die beiden anderen Schwingungen nur im Ultrarotspektrum auftreten. Im Gegensatz zu dieser Regel beobachtet man im Raman-Spektrum dieser Substanzen zwei starke Banden. Fermi [15] ist es gelungen, dieses experimentelle Ergebnis zu deuten. Da die Schwingung ν_1 ungefähr die doppelte Frequenz von ν_2 besitzt, tritt Resonanz mit dem Oberton $2\nu_2$ auf. Die S-Atome schwingen bei der Schwingung ν_2 nicht genau senkrecht zur Molekülachse, sondern auf Kreisbögen um das C-Atom. Dadurch entsteht eine Komponente der Bewegung in Richtung der Molekülachse mit der doppelten Frequenz $2\nu_2$, die mit ν_1 in Resonanz treten kann ([16], Abb. 75). Dabei vermischen sich die Eigenfunktionen der beiden Zustände; der Anteil der Eigenfunktion von ν_1 bestimmt im wesentlichen die Intensität beider Linien, während die Eigenfunktion von $2\nu_2$ nur einen geringen Beitrag liefert. Die Größe dieses Beitrages besser als bisher abschätzen zu können, war das Ziel dieser Untersuchung.

Den unmittelbaren Anstoß dazu gab eine Arbeit von Evans und Bernstein [17]. Die beiden miteinander in Resonanz stehenden Banden ν_1 und $2\nu_2$ bei 650 bzw. 800 cm^{-1} enthalten noch je eine zweite Komponente (siehe [13], Abb. 19). Es handelt sich dabei um Übergänge, die von dem wegen der tiefen Frequenz bei Zimmertemperatur schon merklich angeregten Zustand ν_2 ausgehen. Evans und Bernstein schätzten die Intensität dieser Komponenten zu $1/3$ bzw. $2/5$ der Intensität der betreffenden Bande. Diese Abschätzung erschien unbefriedigend, da in einer älteren photographischen Arbeit von Giulotto und Caldirola [18] die Auflösung der Banden in ihre Komponenten weit besser durchgeführt war. Diese Autoren leiteten aus dem Bandenprofil mit Sicherheit auch noch je eine weitere Komponente ab, die sie dem isotopen Molekül $CS^{32}S^{34}$ zuschreiben, das mit einer Häufigkeit von 8% im CS_2 enthalten ist. Daher wurde untersucht, ob sich mit der photoelektrischen Registriereinrichtung der

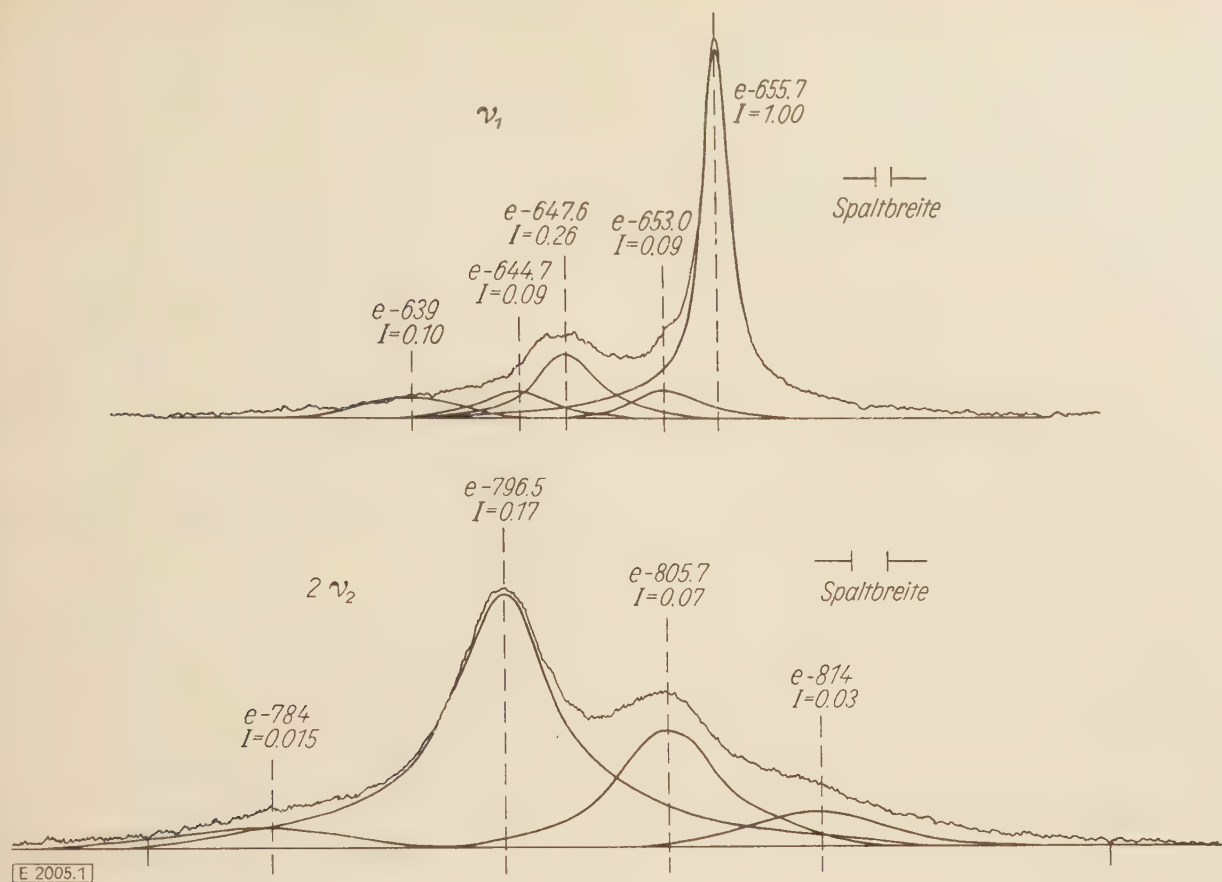


Abb. 1
Zerlegung der Raman-Banden von Schwefelkohlenstoff in ihre Komponenten

Firma Steinheil nicht eine noch bessere Auflösung der Banden erreichen läßt. Abb. 1 zeigt das Ergebnis.

Die ν_1 -Bande wurde mit einer Spaltbreite von $0,8\text{ cm}^{-1}$ registriert. Bei der schwächeren $2\nu_2$ -Bande wurden die Spalte bis auf 2 cm^{-1} geöffnet, um die Intensität zu steigern. Die Wellenzahlen wurden durch gleichzeitige Registrierung eines Eisen-Spektrums bestimmt. Sie sind zusammen mit den integrierten Intensitäten, bezogen auf die Hauptkomponente $655,7\text{ cm}^{-1}$, in Tab. 1 angegeben. Bei der Aufteilung der Banden in die einzelnen Komponenten wurden symmetrische Linienprofile angenommen. Aus den Registrierkurven ergeben sich eindeutig je vier Komponenten, die auch von Mierzecki und Rezaev [19] angegeben werden. Bei der weiteren Auswertung zeigte sich jedoch, daß die ν_1 -Bande noch eine weitere Komponente enthält. Man kann rechnerisch zeigen, daß die dem isotopen Molekül $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$ zuzuschreibende Linie einen Abstand von etwa 10 cm^{-1} vom Hauptmaximum haben muß. Bei der $2\nu_2$ -Bande trifft das für die Linie $e - 784\text{ cm}^{-1}$ etwa zu. Dagegen ist die Wellenzahldifferenz der Linie $e - 639\text{ cm}^{-1}$ zum Maximum mit 17 cm^{-1} zu groß, so daß sie nicht die gesuchte Isotopen-Linie sein kann. Diese muß bei 645 cm^{-1} liegen; in der Tat läßt sie sich ohne Zwang von der Linie $e - 647\text{ cm}^{-1}$ abtrennen, die sonst ein unwahrscheinlich breites Profil hätte und deren Intensität außerdem für die nachfolgenden Rechnungen zu groß erschien.

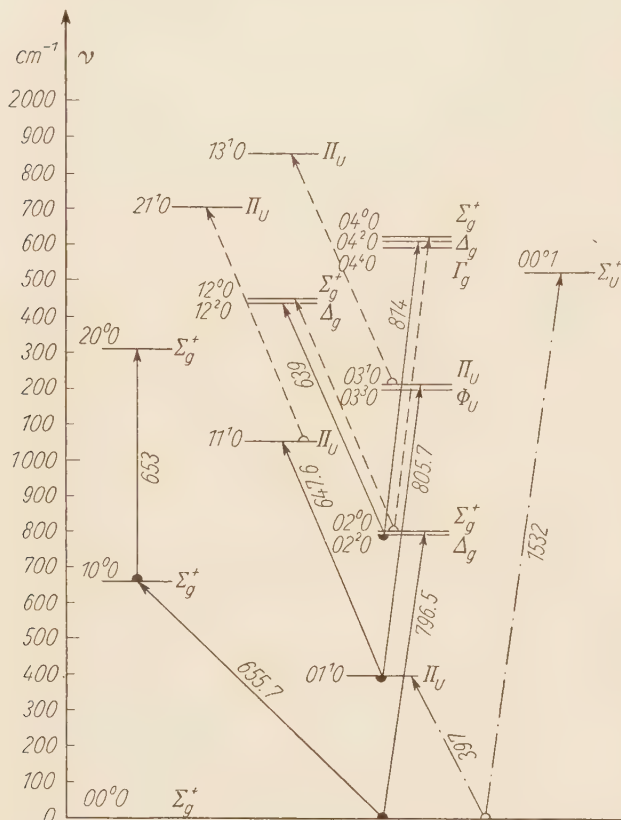
Stoicheff [20] hat erstmalig das Raman-Spektrum von Schwefelkohlenstoff-Dampf bei hoher Auflösung mit der photographischen Methode untersucht. Durch seine Ergebnisse wird die auf Messungen an der Flüssigkeit beruhende Aufteilung der Banden in ihre Komponenten in dieser Arbeit bestätigt. In Tab. 1 sind die Ergebnisse von Stoicheff [20], Mierzecki und Rezaev [19] und dem Verfasser einander gegenübergestellt.

Tabelle 1
Wellenzahlen und Intensitäten der Raman-Linien von CS_2

Übergang	Dampf Stoicheff $\nu(\text{cm}^{-1})$	Flüssigkeit			
		Verfasser		Mierzecki und Rezaev	
		ν	I	ν	I
$13\pm10-03\pm10$	637,76	—	—	—	—
$11\pm10-01\pm10$ $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$	641,29	—	—	—	—
$12\pm20-02\pm20$	643,64	639	0,10	—	—
$12^0\ 0-02^0\ 0$	645,02	—		—	—
$21\pm10-11\pm10$	648,01	—	—	—	—
$10^0\ 0-00^0\ 0$ $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$	648,37	644,7	0,09	641	0,09
$11\pm10-01\pm10$	650,24	647,6	0,26	648	0,31
$10^0\ 0-00^0\ 0$ $\text{CS}^{32}\text{S}^{33}$	652,99	—	—	—	—
$20^0\ 0-10^0\ 0$	655,49	653,0	0,09	—	—
$10^0\ 0-00^0\ 0$	657,98	655,7	1,00	656	1,00
$02^0\ 0-00^0\ 0$ $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$	—	784,2	0,015	788	0,03
$02^0\ 0-00^0\ 0$	802,11	796,5	0,17	796	0,21
$03\pm10-01\pm10$	811,12	805,7	0,07	805	0,1
$04^0\ 0-02^0\ 0$	818,15	—	—	—	—
$04\pm20-02\pm20$	819,18	814	0,03	813	0,04

Bei Stoicheff fehlt die Isotopen-Linie $02^0 - 00^0$ $\text{CS}^{32}\text{S}^{34}$, obwohl ihre Intensität zum Nachweis ausreichen müßte. In der Reproduktion des Spektrums in [20] ist die Stelle, an der diese Linie erscheinen müßte, leider nicht mit abgebildet.

Die Zuordnung der Linien sei an Hand des Energieniveauschemas (Abb. 2) erläutert. Die Kennzeichnung



[E 2005.2]

Abb. 2

Energieniveauschema von Schwefelkohlenstoff. Die nur von Stoicheff angegebenen Übergänge wurden gestrichelt, die Infrarot-Übergänge strichpunktuiert dargestellt

der Zustände erfolgt durch die Quantenzahl v_1, v_2 und v_3 der Schwingungen ν_1, ν_2 und ν_3 sowie die Drehimpulsquantenzahl l der entarteten Schwingung ν_2 . l bestimmt die Symmetrierasse der Schwingungszustände: die Bezeichnung $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ für Zustände mit $l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots (l \leq v_2)$ wurde in Analogie zu den Termbezeichnungen der Elektronenzustände gewählt, die die gleichen Symmetrieeigenschaften besitzen (in Abb. 2 wurden die Vorzeichen von l zur Vereinfachung weggelassen).

Fermi-Resonanz kann nur zwischen Zuständen gleicher Symmetrierassen und ungefähr gleicher Energie auftreten, z.B. also zwischen den Zuständen $v_1 v_2 v_3 = 10^0$ und 02^0 . Durch die Resonanz wird der Abstand der beiden Niveaus vergrößert und daher der Zustand 02^0 aufgespalten, da das Unterniveau $02^{\pm 20}$ nicht an der Resonanz beteiligt ist und daher nicht verschoben wird. Bei den höher angeregten Zuständen sind die Verhältnisse analog.

Die stärksten Komponenten der beiden Banden entsprechen den Übergängen aus dem Grundzustand, 00^0 nach 10^0 bzw. 02^0 , die zweitstärksten den Übergängen aus dem angeregten Zustand $01^{\pm 10}$, dessen Boltzmannfaktor $g_j \cdot \exp\left(-\frac{h c v_j}{k T}\right)$ bei 20°C gleich 0,29 ist, nach $11^{\pm 10}$ bzw. $03^{\pm 10}$, was mit den gemessenen Intensitäten etwa übereinstimmt. Die Linien $e - 639$ und $e - 814 \text{ cm}^{-1}$ werden den Übergängen aus dem wegen der Entartung doppelt besetzten Zustand $02^{\pm 20}$ nach $12^{\pm 20}$ bzw. $04^{\pm 20}$ zugeordnet, da die gefundene Aufspaltung mit dieser Zuordnung übereinstimmt [siehe Gleichung (8)]. Die Linie $e - 653 \text{ cm}^{-1}$ wird dem Übergang $10^0 - 20^0$ zugeschrieben.

Die Abstände x der durch Resonanz gestörten Zustände lassen sich aus den Störungsmatrizen berechnen. Es ergeben sich, da Entartung vorliegt, nach [3], S. 325, die Formeln:

$$\text{Termdifferenz} \quad \text{Stoicheff} \quad \text{Verf.}$$

$$10^0 - 02^0: \quad x_2 = \sqrt{\Delta^2 + 16 P^2} = 144,13 \quad 140,8 \text{ cm}^{-1} \quad (6)$$

$$11^0 - 03^0: \quad x_3 = \sqrt{\Delta^2 + 32 P^2} = 160,88 \quad 158,1 \text{ cm}^{-1} \quad (7)$$

$$12^0 - 04^0: \quad x_4 = \sqrt{\Delta^2 + 48 P^2} = 175,54 \quad 175 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

Δ bedeutet den Abstand der ungestörten Niveaus $2\nu_2 - \nu_1$, P ist ein Maß für die Kopplungsenergie. Rechts sind die von Stoicheff am Dampf und die vom Verfasser am flüssigen CS_2 gemessenen Abstände der gestörten Niveaus gegenübergestellt. Aus den ersten beiden Gleichungen kann man die Größen $|\Delta|$ und $|P|$ berechnen. Es ergibt sich aus den von Stoicheff gemessenen Abständen

$$|\Delta| = 126,0 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad |P| = 17,7 \text{ cm}^{-1},$$

bzw. nach den eigenen Messungen

$$|\Delta| = 120,9 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad |P| = 18,0 \text{ cm}^{-1}.$$

Die dritte Gleichung ist mit beiden Wertepaaren identisch erfüllt. Bei Berücksichtigung der Anharmonizität erhält Stoicheff die nur wenig abweichenden Werte

$$|\Delta| = 124,8 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad |P| = 18,02 \text{ cm}^{-1}.$$

Für das Verhältnis der Intensitäten der beobachteten Linien, die im wesentlichen durch die Quadrate der gestörten Matrixelemente $[\alpha]$ der Polarisierbarkeit α bestimmt werden, liefert die Theorie für frei orientierbare Systeme die Formel (siehe [3], S. 321):

$$\frac{I_{2\nu_2}}{I_{\nu_1}} \approx \frac{[\alpha_2]^2}{[\alpha_1]^2} = \left(\frac{\sqrt{x - |\Delta|} (\alpha_1) \mp \sqrt{x + |\Delta|} (\alpha_2)}{\sqrt{x + |\Delta|} (\alpha_1) \pm \sqrt{x - |\Delta|} (\alpha_2)} \right)^2 \quad (9)$$

Für die x sind der Reihe nach x_2, x_3 und x_4 einzusetzen; die (α) bedeuten die ungestörten Matrixelemente*):

) Z.B. ist $\langle 00^0 | \alpha | 02^0 \rangle = \int \psi_{v_1}^ \cdot \psi_{v_2}^* \cdot \psi_{v_3}^* \cdot \alpha \cdot \psi_{v_1} \cdot \psi_{v_2+2} \cdot \psi_{v_3} d q_1 d q_2 d q_3$. Hierin ist ψ_{v_j} die zur Normalkoordinate q_j gehörige zeitunabhängige Eigenfunktion des harmonischen Oszillators. Die Polarisierbarkeit $\alpha = \alpha(q)$ wird in der Polarisierbarkeitstheorie in eine Reihe entwickelt. Aus dem Verhalten der Eigenfunktionen folgen die in Gleichung (10) angegebenen Ausdrücke.

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \quad (\alpha_1) \\ x_2 (00^00 | \alpha | 10^00) = \frac{\partial \alpha}{\partial q_1} \cdot b_1 = \alpha'_1 b_1 \\ x_3 (01^10 | \alpha | 11^10) = \alpha'_1 b_1 \\ x_4 (02^20 | \alpha | 12^20) = \alpha'_1 b_1 \\ \alpha \quad (\alpha_2) \\ x_2 (00^00 | \alpha | 02^00) = \frac{1}{2} \alpha''_{\parallel} b_2^2 \sqrt{2} \\ x_3 (01^10 | \alpha | 03^10) = \frac{1}{2} \alpha''_2 b_2^2 \sqrt{6} \\ x_4 (02^20 | \alpha | 04^20) = \frac{1}{2} \alpha''_2 b_2^2 \sqrt{12} \end{array} \right\} \quad (10)$$

b_j bedeutet die Nullpunktsamplitude $\sqrt{h/8\pi^2 c v_j}$.

Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis $\frac{I_{2\nu_2}}{I_{\nu_1}}$ der stärksten Komponenten der beiden Banden berechnet sich unter Verwendung von x_2 und $|\Delta|$ das Verhältnis der Quadrate der ungestörten Matrixelemente aus Gleichung (4) zu $(\alpha_2)^2/(\alpha_1)^2 = 1/64$, wenn man die unteren Vorzeichen verwendet. Bei Wahl der oberen Vorzeichen ergibt sich kein vernünftiges Ergebnis. Mit Hilfe dieses Zahlenwertes $1/64$ soll nun aus Gleichung (9) das Intensitätsverhältnis der zweitstärksten Komponenten $I'_{2\nu_2}/I'_{\nu_1}$ berechnet werden. Dabei ist zu beachten, daß nunmehr $x = x_3$ und das Verhältnis

$$\frac{(\alpha_2)^2}{(\alpha_1)^2} = \frac{(01^10 | \alpha | 03^10)^2}{(01^10 | \alpha | 11^10)^2} = 3 \cdot \frac{(00^00 | \alpha | 02^00)^2}{(00^00 | \alpha | 10^00)^2} = \frac{3}{64}$$

zu setzen ist. Man erhält so $I'_{2\nu_2}/I'_{\nu_1} = 0,40$, während der Wert $\frac{0,07}{0,26} = 0,27$ gemessen wurde (siehe Abb. 1).

Wegen der schlechten Übereinstimmung des gemessenen mit dem berechneten Wert wurde ein Vergleich mit aus der Literatur bekannten Messungen an CO_2 angestellt (Tab. 2). Bei flüssigem CO_2 erhält man aus den Intensitätsangaben in [21], aus denen sich $(\alpha_2)^2/(\alpha_1)^2$ zu $1/80$ berechnet, ebenfalls schlecht übereinstimmende Werte für $I'_{2\nu_2}/I'_{\nu_1}$. Bei gasförmigem CO_2 dagegen, dessen Raman-Spektrum von Yoshino und Bernstein [8] photoelektrisch registriert wurde, erhält man recht gute Übereinstimmung der Intensitätsverhältnisse der Fermi-Resonanz-Komponenten, wenn man das Verhältnis der Quadrate der ungestörten Matrixelemente gleich $1/2500$ setzt.

Dieser große Unterschied im Intensitätsverhältnis von Grund- und Oberton bei der Messung an verschiedenen Aggregatzuständen zeigt erneut, daß die an Flüssig-

keiten gemessenen Intensitäten von Raman-Linien nicht ohne weiteres zur Berechnung von Eigenschaften des freien Moleküls herangezogen werden dürfen.

III. Die Resonanz-Raman-Spektren von p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin und p-Nitrodiäthylanilin

Es waren vor allem russische Autoren, die zuerst erkannten, daß es möglich ist, die Raman-Spektren farbiger Substanzen auch bei Erregung im Absorptionsgebiet zu beobachten [siehe 22]. Dies beruht auf dem Resonanz-Raman-Effekt, d.h. auf der Tatsache, daß die Intensität der Raman-Linien bei Annäherung der Erregerlinie an eine Absorptionsbande der untersuchten Substanz außerordentlich stark ansteigen kann. Schorygin [23] hat mit seiner „halbklassischen“ Theorie unter stark vereinfachenden Annahmen versucht, diesen Intensitätsanstieg quantitativ zu erfassen. Die Theorie versagt jedoch bei Anregung mitten im Absorptionsgebiet [24]. Behringer [25] ist es gelungen, ausgehend von der quantentheoretischen Streuformel [3] unter Berücksichtigung des Franck-Condon-Prinzips eine Darstellung zu finden, die den experimentellen Ergebnissen besser angepaßt ist. In einer früheren Arbeit hat er die Resonanz-Raman-Spektren einer großen Anzahl von Verbindungen untersucht [26].

Die in [12] geschilderten Verbesserungen der Apparatur ließen es aussichtsreich erscheinen, den Resonanz-Raman-Effekt von p-Nitranilin $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ und p-Nitrodimethylanilin $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nochmals eingehender zu untersuchen. Ferner wurde die Untersuchung auf das p-Nitrodiäthylanilin $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^*)$ ausgedehnt. Die der symmetrischen NO_2 -Schwingung zuzuordnende Linie dieser Verbindungen bei etwa 1300 cm^{-1} ist besonders intensiv. Sie ist von russischen Autoren fast ausschließlich mit der photographischen Methode untersucht worden, und zwar unter den verschiedensten Gesichtspunkten. In dieser Arbeit wurde besonderer Wert darauf gelegt, möglichst viele Resonanz-Raman-Linien durch photoelektrische Registrierung zu erhalten. Als Erregerlinie wurde Hg-e verwendet, durch Filterung des Erregerlichtes mit KNO_2 -Lösung wurde die photochemische Zersetzung verlangsamt.

1. Die Registrierung der Resonanz-Raman-Spektren

Tetrachlorkohlenstoff ist als Lösungsmittel bei der Untersuchung der Resonanz-Raman-Spektren von p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin und p-Nitrodiäthylanilin wenig geeignet, da sich die Lösungen bei Bestrahlung sehr rasch photochemisch zersetzen und die infolgedessen notwendige große Registriergeschwindigkeit die Meßgenauigkeit beeinträchtigt. In Benzol erfolgt die photochemische Zersetzung viel langsamer, in Methanol wurde sie nicht mehr beobachtet. Daher

*) Herrn Prof. Dr. Schorygin wird für die Überlassung einer Probe dieser Substanz gedankt.

Tabelle 2

	CS_2		CO_2 flüssig		CO_2 gasförmig	
	$\frac{1}{64}$		$\frac{1}{80}$		$\frac{1}{2500}$	
$\frac{(00^00 \alpha 02^00)^2}{(00^00 \alpha 10^00)^2}$	be-rechnet	ge-messen	be-rechnet	ge-messen	be-rechnet	ge-messen
$\frac{I_{2\nu_1}}{I_{\nu_1}}$	0,17	0,17	0,40	0,40	0,67	0,71
$\frac{I'_{2\nu_2}}{I'_{\nu_1}}$	0,40	0,26	0,33	0,43	0,70	0,68

wurden die Spektren der Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff nur zur Sicherstellung der Linien herangezogen, die in Benzol von einer Linie des Lösungsmittels verdeckt werden und in Methanol nur schwer zu erkennen sind. Außerdem wurde auch ein Spektrum von N,N-Diäthylanilin CCN(CC)Cc1ccccc1 in Tetrachlorkohlenstoff registriert, um zu untersuchen, welche Linien des p-Nitrodiäthylanilins nicht von der Nitrogruppe beeinflusst werden. Auch in diesem Fall war nur eine schnelle Registrierung möglich, da die photochemische Zersetzung rasch verlief.

Linien spitze feststellen zu können. Ebenso ist die Empfindlichkeit bei der Linie $e-1318\text{ cm}^{-1}$ von p-Nitrodiäthylanilin um den Faktor 1,86 vermindert. An einigen mit *K* bezeichneten Stellen wurde die Einstellung der Kompensation des Untergrundes verändert.

Die Existenz einiger schwacher Linien des p-Nitrodiäthylanilins wurde durch Vergleich mit Spektren sichergestellt, die mit dem Cary-Raman-Spektrometer der Applied Physics Corporation, Pasadena, bei der BASF in Ludwigshafen registriert wurden und von



Abb. 3

Die Raman-Spektren der Benzol-Lösungen

- a) p-Nitranilin in Benzol, $v = 1:604 = 1,66 \cdot 10^{-3}$; b) p-Nitrodimehtylanilin in Benzol, $v = 1:2440 = 0,41 \cdot 10^{-3}$;
c) p-Nitrodiäthylanilin in Benzol, $v = 1:2820 = 0,355 \cdot 10^{-3}$

Abb. 3 zeigt die Raman-Spektren der drei Nitro-Verbindungen in Benzol. Als Maß für die Konzentration ist das Molverhältnis v angegeben. Die Zahlen bedeuten die Wellenzahlen der Linien in cm^{-1} , Benzol-Linien sind eingeklammert und mit *B* bezeichnet. Die Abbildung zeigt nur den wichtigsten Ausschnitt aus dem Spektrum; bei höheren Wellenzahlen, d.h. im Gebiet der CH- und NH-Valenzschwingungen wurden keine Linien (außer solchen des Lösungsmittels) beobachtet, bei niedrigeren Wellenzahlen lediglich die Benzol-Linie bei 606 cm^{-1} und eine Linie des p-Nitranilins bei 358 cm^{-1} . Bei der Benzol-Linie $e-992\text{ cm}^{-1}$ wurde die Empfindlichkeit herabgesetzt, um die genaue Lage der

denen in [27, Abb. 3] eines dargestellt ist. Besonders die Linien bei 900 und 1422 cm^{-1} treten deutlich hervor, eine weitere schwache Linie wurde bei 465 cm^{-1} nachgewiesen. Die Wellenzahlen sind in den Tab. 4, 5 und 6 aufgeführt.

Durch die photochemische Zersetzung der Substanzen nimmt die Intensität der Linien während der Registrierung laufend ab. Dies ist nicht so sehr auf eine Abnahme der Konzentration des untersuchten Stoffes, als vielmehr auf die Zunahme der Absorption durch Bildung einer neuen Verbindung mit großem Absorptionskoeffizienten zurückzuführen [26], da die Intensität der Benzol-Linien in erster Näherung in gleicher Weise

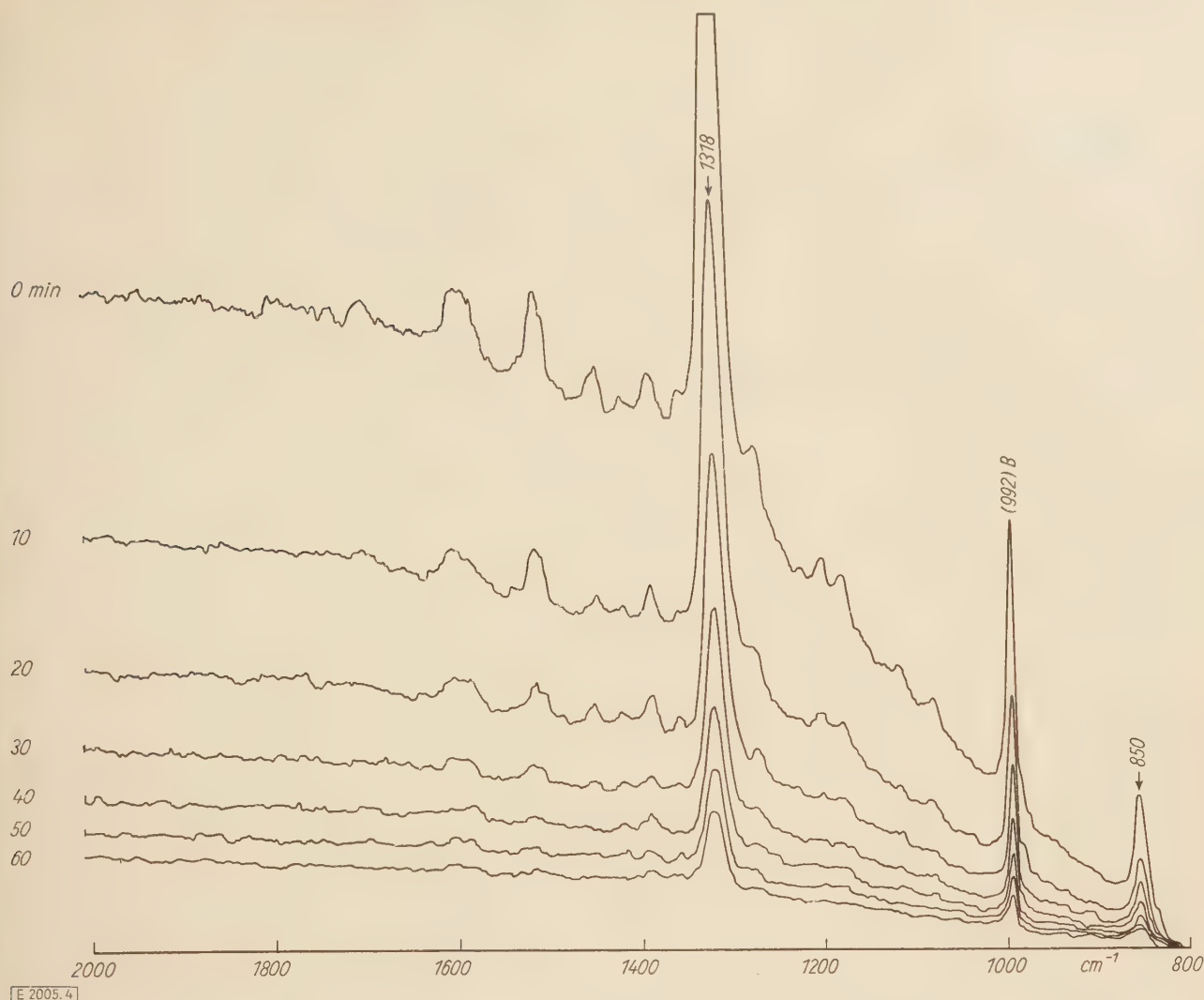


Abb. 4

Photochemische Zersetzung von p-Nitrodiäthylanilin in Benzol, $\nu = 1:716 = 1,4 \cdot 10^{-8}$

abnimmt wie die Intensität der Linien des gelösten Stoffes. Abb. 4 zeigt einen Ausschnitt des Raman-Spektrums von p-Nitrodiäthylanilin in Benzol*). Die einzelnen Registrierungen folgten (rechts beginnend) in einem Abstand von 10 Minuten. Um reproduzierbare Intensitätsangaben zu erhalten, muß man den Einfluß der photochemischen Zersetzung auf die Intensität rechnerisch eliminieren. Dies geschah bei der Berechnung der in Abb. 7 aufgetragenen Intensitäten nach dem von Behringer [26] angewandten Verfahren.

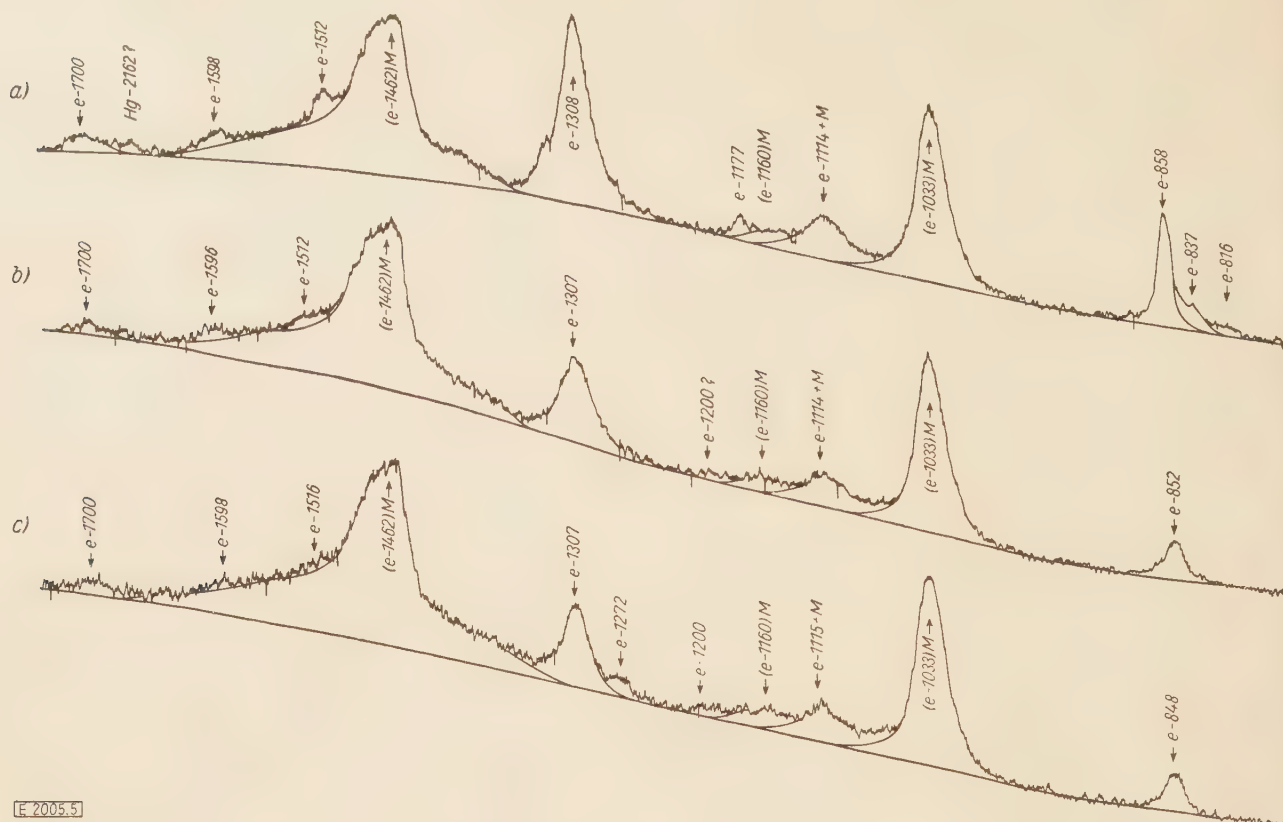
Bei Lösung der Substanzen in *Methanol* rückt die Absorptionsbande nach größeren Wellenlängen (siehe Abb. 6). Infolge der stärkeren Absorption ist die Beobachtung der Raman-Spektren nur bei viel geringeren Konzentrationen möglich als in Benzol. Andererseits wird durch das Näherücken der Absorptionsbande an die Erregerlinie der Resonanz-Raman-Effekt verstärkt; insgesamt ergibt sich jedoch eine schlechtere Beobachtbarkeit der Linien. Abb. 5 zeigt die Registrier-

kurven. Die Wellenzahlen der Linien des Lösungsmittels *Methanol* sind wiederum eingeklammert und mit *M* bezeichnet.

2. Die Absorptions-Spektren und ihr Einfluß auf die Abhängigkeit der Intensität der Raman-Linien von der Konzentration

Die Raman-Linien einer absorbierenden Substanz sind am besten in Lösungen einer ganz bestimmten „optimalen Konzentration“ zu beobachten. Bei großer Konzentration der Lösung wird das Streulicht stark absorbiert; Bei Verdünnung nimmt die beobachtete Intensität der Linien zu, da die Absorption schneller abnimmt als die Anzahl der streuenden Moleküle. Nach Erreichen der „optimalen Konzentration“ nimmt die Intensität mit der Anzahl der streuenden Teilchen ab. Lippincott, Sibilia und Fisher [28] haben diese Zusammenhänge für Substanzen mit relativ schwacher Absorption (dekadischer molarer Absorptionskoeffizient bei der Erregerlinie $\epsilon_0 = 1$ bis 6, Absorptionskoeffizient bei der Raman-Linie $\epsilon = 0,002$ bis 0,4) quantitativ untersucht. Sie nahmen dabei an, daß die Beobachtbarkeit der Raman-Spektren auf solche Substan-

*) Herrn Dr. W. Brügel wird für die Überlassung dieser Registrierkurve gedankt.

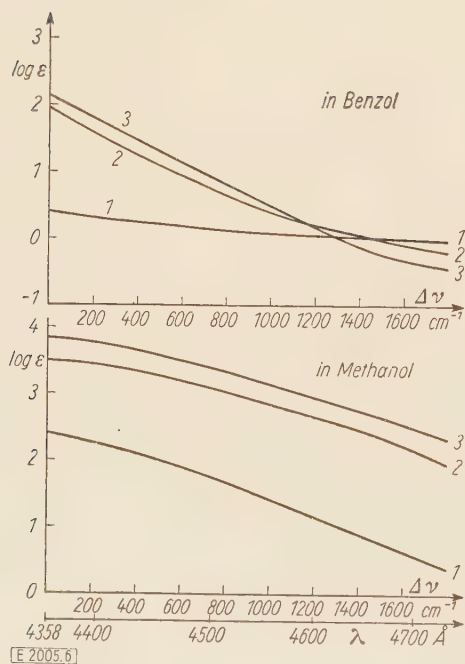


[E 2005.5]

Abb. 5

Die Raman-Spektren der Methanol-Lösungen

- a) p-Nitranilin in Methanol. $\nu = 1:19400 = 51,6 \cdot 10^{-3}$
 b) p-Nitrodimethylanilin in Methanol. $\nu = 1:415000 = 2,41 \cdot 10^{-3}$
 c) p-Nitrodiäthylanilin in Methanol. $\nu = 1:897000 = 1,12 \cdot 10^{-3}$



[E 2005.6]

Abb. 6

Dekadischer molarer Absorptionskoeffizient von 1. p-Nitranilin, 2. p-Nitrodimethylanilin und 3. p-Nitrodiäthylanilin in Benzol und Methanol

zen beschränkt sei. Nunmehr konnte gezeigt werden, daß ihre Überlegungen infolge des Resonanz-Raman-Effekts auch für stark absorbierende Substanzen ($\epsilon_0 = 2,5$ bis 7000 , $\epsilon = 0,4$ bis 2000) Gültigkeit besitzen.

Die Absorptionskoeffizienten wurden mit Hilfe eines selbstregistrierenden Zeiß-Spektralphotometers RPQ 20 A im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Würzburg bestimmt*). Abb. 6 zeigt $\lg \epsilon$ im Bereich der Erregerlinie Hg-e und der von dieser angeregten Raman-Linien. Die Absorptionskoeffizienten werden zur Durchführung der Absorptionskorrektur nach dem in [12], Abschnitt 5, angegebenen Verfahren benötigt.

Die optimale Konzentration hängt nach Lippincott und Mitarbeitern [28] nur von den Absorptionskoeffizienten bei der Erregerlinie und bei der Raman-Linie sowie von der geometrischen Anordnung des Streurohres ab. Die Beobachtbarkeit der Raman-Linien ist im allgemeinen um so besser, je steiler die Absorptionskurve abfällt, da das Erregerlicht nur einen kurzen Weg im Streurohr zurückzulegen hat, wogegen das Streulicht im Mittel eine größere Schichtdicke zu durchqueren hat.

*) Für die Erlaubnis zur Benutzung dieses Gerätes wird Herrn Prof. Dr. Briegleb und für die Hilfe bei der Registrierung der Spektren Herrn Dr. Czekalla gedankt.

Abb. 7 zeigt die Abhängigkeit der beobachteten Intensität I_b einiger Linien von p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin und p-Nitrodiäthylanilin in Benzol vom Molverhältnis v (nach Durchführung der Korrektur für die photochemische Zersetzung). Für das p-Nitranilin wurde ein um den Faktor 10 kleinerer Abszissenmaßstab gewählt. Die optimale Konzentration wäre in diesem Falle größer als die Sättigungskonzentration. Für die Linien bei etwa 1500 cm^{-1} (gestrichelte Kurven) wurde der Ordinatenmaßstab um den Faktor 10 gedehnt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die optimale Konzentration für diese Linie bei etwas größeren Werten liegt als für die Linie bei etwa 1300 cm^{-1} , die der symmetrischen NO_2 -Schwingung entspricht. Darin kommt die Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten und der von ihm abhängigen optimalen Konzentration zum Ausdruck.

Die Zahl der streuenden Moleküle des Lösungsmittels bleibt praktisch konstant, die Intensität seiner Linien steigt deshalb mit abnehmender Konzentration des gelösten Stoffes bis zu dem Intensitätswert im reinen Lösungsmittel an, wie am Beispiel der Benzol-Linie 1178 cm^{-1} gezeigt wird. Wenn eine Linie des gelösten Stoffes mit einer Linie des Lösungsmittels zusammenfällt, wie in Benzol bei 850 cm^{-1} , ergibt sich ein „gemischter“ Verlauf der Kurve; nach einem mehr oder weniger stark ausgeprägten Maximum strebt sie dem Intensitätswert der Linie des Lösungsmittels zu.

Bei immer weiterer Verdünnung bleibt zuletzt nur noch die besonders intensive NO_2 -Linie sichtbar; die Nachweisgrenze mit der Steinheil-Registriereinrichtung liegt in Benzol für p-Nitranilin bei einem Molverhältnis $v = 3 \cdot 10^{-5}$, für p-Nitrodimethylanilin bei $v = 3 \cdot 10^{-6}$ und für p-Nitrodiäthylanilin bei $v = 1 \cdot 10^{-6}$.

Abb. 8 zeigt die entsprechenden Kurven für die Lösungen in Methanol. Auch hier wurde für das p-Nitranilin ein zehnmal kleinerer Abszissenmaßstab gewählt; für die Methanol-Linie $e - 1033\text{ cm}^{-1}$ wurde der Ordinatenmaßstab ebenfalls um einen Faktor 10 vermindert. Infolge der größeren Absorptionskoeffizienten sind die optimalen Konzentrationen um über zwei Zehnerpotenzen geringer als in Benzol. Auch der Unterschied in der Lage der Maxima für die Linien bei 1300 und 850 cm^{-1} ist deutlich erkennbar. Die Nachweisgrenze dieser beiden Linien in Methanol-Lösungen liegt für die Steinheil-Registrier-Einrichtung bei einem Molverhältnis $v = 1 \cdot 10^{-6}$ für p-Nitranilin, $v = 2 \cdot 10^{-7}$ für p-Nitrodimethylanilin und $v = 1 \cdot 10^{-7}$ für p-Nitrodiäthylanilin.

Aus den gemessenen Intensitätswerten wurde nun der Einfluß der Absorption nach der in Teil I [12], Abschnitt 5, geschilderten Methode eliminiert. Danach ergibt sich ein *proportionaler* Zusammenhang zwischen der Intensität der Raman-Linien und der Konzentration; Abb. 9 zeigt diese Abhängigkeit für die Benzol-Lösungen, die Abszissenmaßstäbe entsprechen denen der Abb. 7, für das p-Nitranilin wurde der Ordinatenmaßstab um den Faktor 5 gedehnt. Die Intensitäts-

angaben beziehen sich auf eine Skala, deren Einheit der 100. Teil der Intensität der Linie $e - 314\text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff darstellt. Die Proportionalität ist überraschend gut erfüllt; es ist fraglich, ob die Abweichungen bei großen Konzentrationen reell sind, sie können auch auf Ungenauigkeit der Messung zurückgeführt werden, da die Intensität der als innerer Standard verwendeten Benzol-Linien infolge der starken Absorption sehr gering war (vgl. Abb. 7). Die Geraden für die Linien bei 850 cm^{-1} münden wieder bei dem Intensitätswert der entsprechenden Benzol-Linie in die Ordinatenachse.

Auch in Methanol findet man Proportionalität zwischen Intensität und Konzentration (Abb. 10); die Abszissenmaßstäbe entsprechen wiederum der Abb. 8.

Bezogen auf die gleiche Anzahl streuender Moleküle erhält man also Intensitätswerte, die von der Konzentration unabhängig sind. Dies weist darauf hin, daß die Absorptionskorrektur richtig durchgeführt wurde. Die Intensitätswerte wurden in die Tab. 4, 5 und 6 übertragen, und zwar bezogen auf die Intensität der Linie $e - 459\text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff als Einheit ($\bar{S}$).

In Tab. 3 ist ein Vergleich mit den Ergebnissen von Behringer [26] und Schorygin [siehe 22] durchgeführt. Die Intensitätswerte J sind dabei auf den 100. Teil der Intensität der Linie $e - 314\text{ cm}^{-1}$ von Tetrachlorkohlenstoff bezogen. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Schorygin ist gut, wenn man berücksichtigt, daß er die photographische Methode angewandt hat. Die Abweichungen in den Ergebnissen von Behringer beruhen auf der damals geringeren Empfindlichkeit der Apparatur, der schnelleren photochemischen Zersetzung durch das ungefilterte Erregerlicht und auf Überlagerungen mit von Hg- k erregten Linien, die gerade die Bestimmung der Intensität der als innere Standards wichtigen Linien $e - 1178\text{ cm}^{-1}$ von Benzol und $e - 1033\text{ cm}^{-1}$ von Methanol erschwerten. Behringer verwendete ungefiltertes Erregerlicht, da er auch die Abhängigkeit der Intensitäten von der Frequenz der Erregerlinie untersuchen wollte.

3. Die Bestimmung der Depolarisationsgrade

An den Lösungen in Benzol mit optimaler Konzentration wurden die Depolarisationsgrade der Raman-Linien nach der von Edsall und Wilson [29] angegebenen Methode bestimmt. Es wurden Polarisationsfolien der Firma Käsemann, Oberaudorf, benützt. Aus den beobachteten Depolarisationsgraden wurden ihre wahren Werte nach der Methode von Rank und Kagarise [30] ermittelt. Zur Vermeidung eines Fehlers durch die photochemische Zersetzung wurde für jede Polarisationsrichtung das Streurohr gereinigt und mit frischer Lösung gefüllt; außerdem wurde darauf geachtet, daß der zeitliche Ablauf der Registrierung immer der gleiche war. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Messungen boten die Depolarisationsgrade der Benzol-Linien. Die Ergebnisse wurden in die Tab. 4, 5 und 6

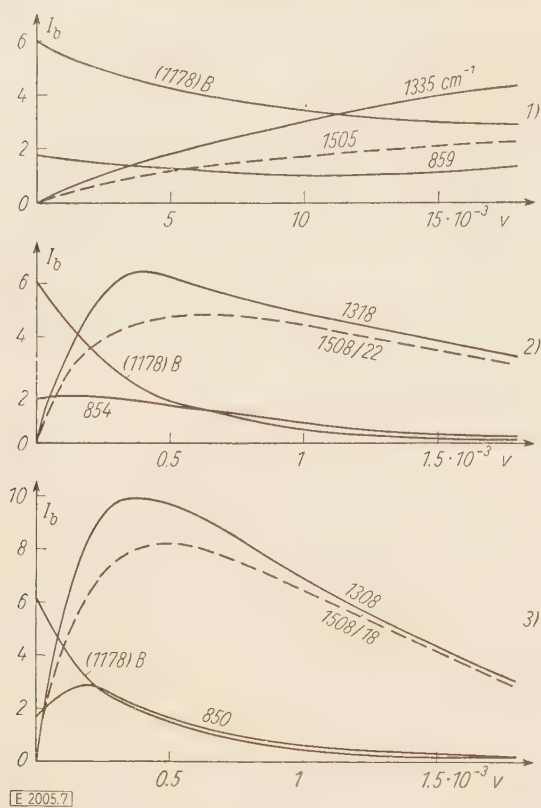


Abb. 7

Abhängigkeit der Intensitäten vom Molverhältnis in Benzol. 1. p-Nitranilin; 2. p-Nitrodimethylanilin; 3. p-Nitrodiäthylanilin

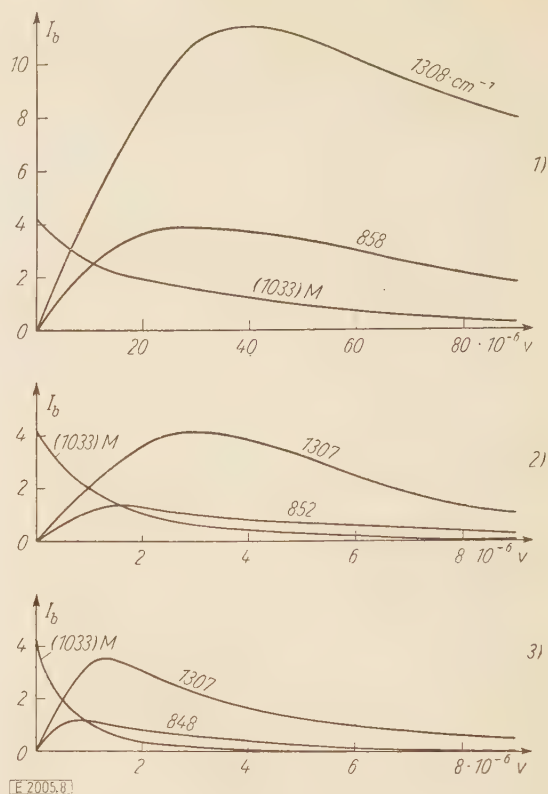


Abb. 8

Abhängigkeit der Intensitäten vom Molverhältnis in Methanol. 1. p-Nitranilin; 2. p-Nitrodimethylanilin; 3. p-Nitrodiäthylanilin

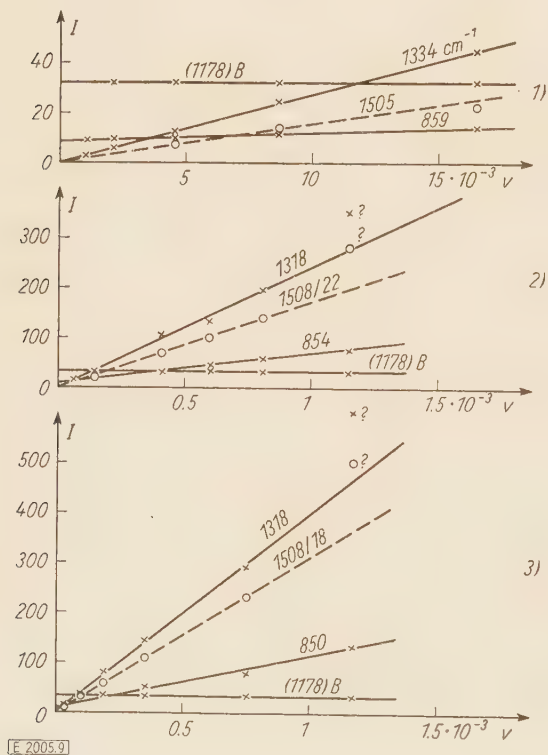


Abb. 9

Abhängigkeit der korrigierten Intensität I vom Molverhältnis v in Benzol. 1. p-Nitranilin; 2. p-Nitrodimethylanilin; 3. p-Nitrodiäthylanilin

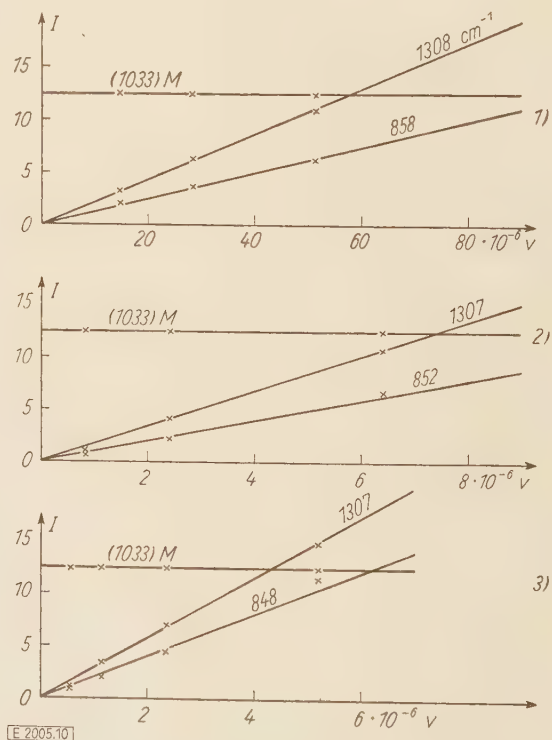


Abb. 10

Abhängigkeit der korrigierten Intensität I vom Molverhältnis v in Methanol. 1. Nitranilin; 2. p-Nitrodimethylanilin; 3. p-Nitrodiäthylanilin

Tabelle 3

p-Nitranilin							
in Benzol				in Methanol			
ν (cm ⁻¹)	J			ν (cm ⁻¹)	J		
	Verfasser	Behringer	Schorygin		Verfasser	Behringer	Schorygin
358	700			816?			
				837			
859	3400			858	120 000		
1111	2100	3200		1114	~ 10 000		
1178				1177	~ 5 000	keine	
1220	600	4900		1225?		Linien	keine
1278	400						Angaben
1310	28 000	3800?		1308	220 000	beobachtet	
1334		17 400	20 000				
1381							
1445	600						
1505	700			1512	17 000		
~ 1600	1500			1598	~ 10 000		
~ 1700?	~ 4000			~ 1700	~ 10 000		

p-Nitrodimethylanilin							
676?	4000			852	1 000 000	1 060 000	
854	60 000	90 000		1114	~ 100 000		
1111	6000	13 000		1200?	~ 100 000		
1199	6500	16 000		1307	1 500 000	1 190 000	1 300 000
1318	270 000	400 000	170 000	1381			
1383	10 000	20 000?					
1446	8000	25 000?					
1508	20 000	45 000		1512	~ 150 000	260 000	
1522				1596	~ 150 000	130 000	
~ 1600		~ 10 000		1700	~ 100 000		
~ 1700	~ 5000						

p-Nitrodiäthylanilin							
465	~ 10 000						
678?	~ 5000						
850	120 000			848	2 000 000		
900	5000						
1078	9000						
1111	8000			1115	~ 300 000		
1199	9000	nicht		1200	~ 200 000	nicht	
1272	25 000			1272	400 000		
1318	400 000	unter-	300 000	1307	3 000 000	unter-	2 000 000
1360	12 000					sucht	
1387	15 000	sucht					
1423	3000						
1448	12 000						
1508	30 000			1516	300 000		
1518				1598	~ 200 000		
~ 1600		~ 20 000		~ 1700	~ 200 000		
~ 1700	~ 8000						

übertragen. Die Genauigkeit hängt von der Intensität der Linien ab, für die intensiven Linien beträgt sie etwa $\pm 10\%$.

Rea [31]*) hat kürzlich die Depolarisationsgrade der symmetrischen NO₂-Linien von einigen para-substituierten Nitrobenzolen gemessen. Für das p-Nitranilin in Benzol findet er $\rho = 0,46$, was mit dem in Tab. 4 angegebenen Wert 0,42 gut übereinstimmt.

Aus der halbklassischen Theorie von Schorygin [23] folgt nach Rea [31] für den Depolarisationsgrad der Resonanz-Raman-Linien der Wert 0,5 für Moleküle mit nichtentarteten Elektronen-Grund- und Anregungs-

Zuständen. Diese Voraussage ist für die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen größenordnungsmäßig erfüllt, die gefundenen Werte liegen zwischen 0,4 und 0,6.

4. Die Infrarot-Spektren

Zur Erleichterung der Zuordnung der Resonanz-Raman-Linien zu bestimmten Normal-Schwingungen wurden auch die infraroten Absorptionsspektren aufgenommen. Abb. 11 zeigt die Spektren von KBr-Preßlingen der Substanzen. Sie wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer Modell 21*) mit NaCl- und KBr-Prismen registriert. Die Linien sind mit den

*) Herrn Prof. Dr. Mecke wird für die Erlaubnis zur Benutzung des Gerätes im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg und Herrn Dipl.-Phys. J. Marckmann für seine Hilfe bei der Registrierung der Spektren gedankt.

*) Für die Zusendung eines Manuskriptes dieser Arbeit wird Herrn Dr. Rea gedankt.

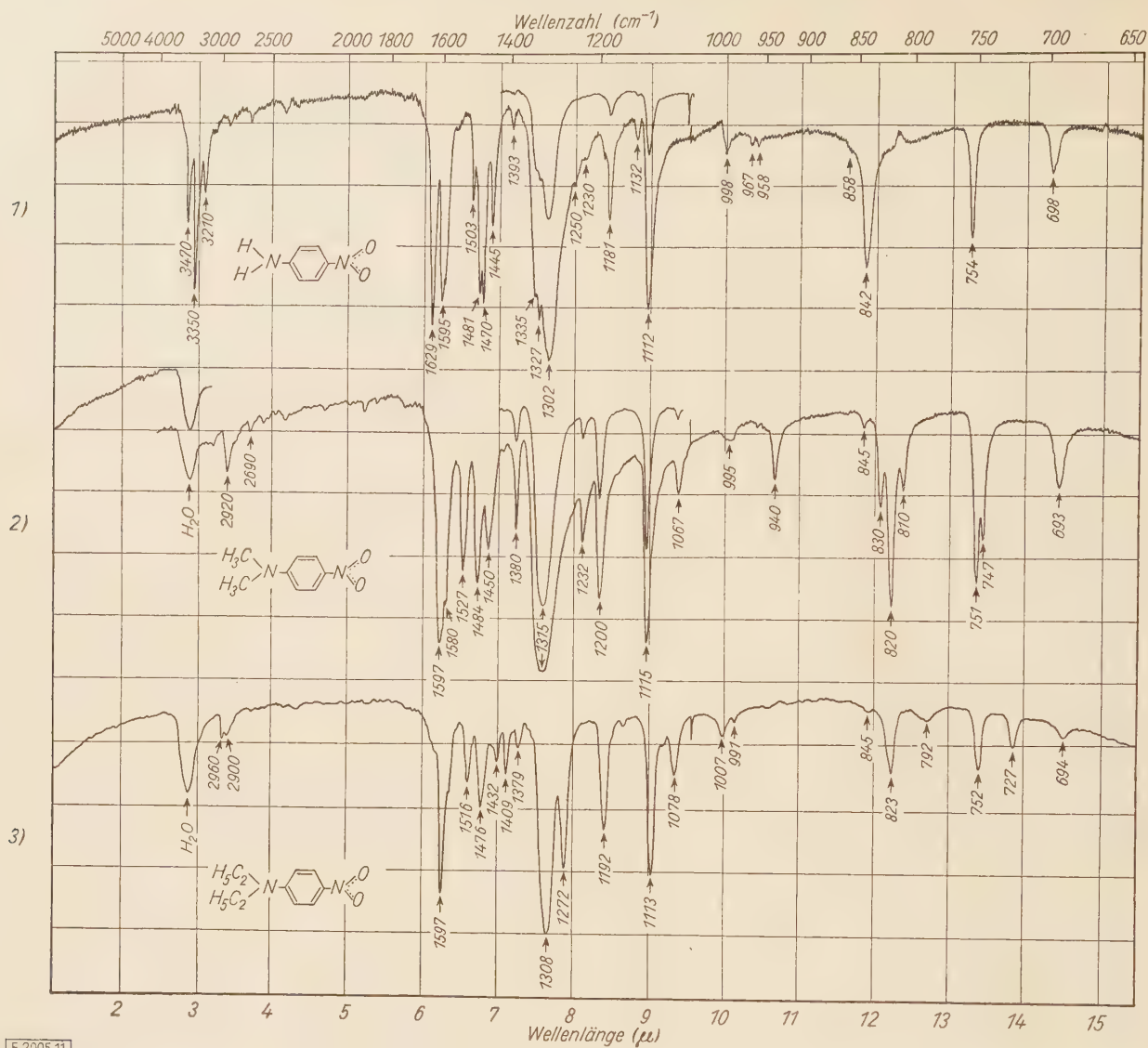


Abb. 11

Die Infrarot-Spektren. 1. p-Nitranilin (fest in KBr); 2. p-Nitrodimehtylanilin (fest in KBr); 3. p-Nitrodiäthylanilin (fest in KBr)

Wellenzahlen bezeichnet, die Werte wurden in die Tab. 4, 5 und 6 übertragen.

Die KBr-Methode liefert sehr schöne und vollständige Infrarot-Spektren, zum Vergleich mit den Raman-Spektren war es aber wünschenswert, die Spektren auch in Lösung zu untersuchen. Dabei stören jedoch die Absorptionsbanden des Lösungsmittels; man erhält nur ein lückenhaftes Spektrum des gelösten Stoffes. Deshalb wurden Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und beim p-Nitranilin auch in Benzol untersucht, wobei die Absorptionsstellen der Lösungsmittel zum Teil an jeweils anderen Stellen liegen. Die Spektren wurden ebenfalls mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Spektrometer Modell 21*) mit NaCl-Prismen registriert, die Wellenzahlen der gefundenen Linien

*) Herrn Prof. Dr. Fischer wird für die Erlaubnis zur Benutzung des Gerätes im Chemischen Institut der Universität Würzburg und Herrn Dr. Fahr für die Hilfe bei der Registrierung der Spektren gedankt.

wurden in die Tab. 4, 5 und 6 aufgenommen. Gegenüber den Spektren der KBr-Preßlinge sind einige Änderungen festzustellen, die Unterschiede der Spektren in den verschiedenen Lösungsmitteln sind gering.

5. Zur Zuordnung der Resonanz-Raman-Linien

Eine vollständige Zuordnung der Molekül-Schwingungsspektren erfordert im allgemeinen sowohl die Kenntnis der Raman- als auch der Infrarot-Spektren, da die Auswahlregeln in beiden Fällen verschieden sind und die Spektren sich daher zum Teil ergänzen. Aber auch dann, wenn die Linien in beiden Spektren auftreten, bilden die Raman-Spektren ein wichtiges Hilfsmittel bei der Zuordnung; der Polarisationszustand der Linien liefert ein zusätzliches Unterscheidungsmerkmal und auch aus den Intensitäten der Linien lassen sich gewisse Schlüsse auf den Schwingungstyp ziehen, im allgemeinen sind die totalsymmetrischen Linien besonders intensiv.

Tabelle 4. Schwingungsspektrum von p-Nitranilin

Infrarot-Spektrum				Raman-Spektrum				Rasse
in KBr CCl ₄ CS ₂ C ₆ H ₆				in Benzol		in Methanol		
ν (cm ⁻¹)				ν (cm ⁻¹)	ρ	$\bar{S}$	ν (cm ⁻¹)	
491				358		6		a_1
535								
633								
698	688							
754		750	752					
842	839						816?	
858				859	0,3	30	837	
1112	1112	1111	1111	1111	0,4	19	858	1000
1132							1114	~ 100
1181	1178	1176		1178			1177	~ 50
1230				1220		5	1225?	
1250				1278		4		
1302	1300	1304	1309	1310	0,48		1308	2000
1327								
1335	1335	1335	1335	1334	0,42	250		
1393				1381		5		
1445				1445		6		
1470								a_1
1481								
1503				1505	0,6	13	1512	150
1589	1592		1602	1600		~ 40	1598	~ 100
1599								a_1
1629	1616		1621				1700	~ 100
				~ 1700?				
3210								
3350	3344	3400	3400					a_1
3470	3460	3500	3500					b_1

Tabelle 5. Schwingungsspektrum von p-Nitrodimethylanilin

Infrarot-Spektrum in KBr CCl ₄ CS ₂			Raman-Spektrum					Rasse
ν (cm ⁻¹)			in Benzol		in Methanol			
			ν (cm ⁻¹)	ρ	$\bar{S}$	ν (cm ⁻¹)	$\bar{S}$	
417								
475								
490								
504								
538								
603								
627								
693		713	676?		~ 40			
747								
751		751						
810								
820		824						
830								
845			854	0,4	540	852	9000	a_1
940	947	947						
995		1000						
1067	1065	1064						
1115	1112	1112	1111	0,4	55	1114	~ 1000	a_1
1200	1200	1199	1199	~ 0,4	60	1200?	~ 1000	a_1
1232		1233						
1315	1330	1323	1318	0,45	2400	1307	13000	a_1
1380	1372	1372	1383		90	1381		
1450			1446	0,4	70			a_1
1484								
1527			1508 } 1522 }	0,5	180	1512	~ 1500	$b_1?$
1580								
1597	1595		~ 1600 ~ 1700		~ 100 ~ 50	1596 1700	~ 1500 ~ 1000	a_1
2690								
2920	2929	2929						

In den Tab. 4, 5 und 6 wurden alle Ergebnisse zusammengestellt. Neben den Wellenzahlen der infraroten Absorptionsbanden sind die Wellenzahlen, De-

Tabelle 6. Schwingungsspektrum von p-Nitrodiäthylanilin

Infrarot-Spektrum in KBr CCl ₄ CS ₂			Raman-Spektrum				Rasse
ν (cm ⁻¹)			in Benzol		in Methanol		
			ν (cm ⁻¹)	ρ	$\bar{S}$	ν (cm ⁻¹)	$\bar{S}$
413							
492			465		~ 100		
535							
554							
559							
628							
695		692	678?		~ 50		
727		730					
752		751					
792		785					
823		823					
845			850	< 0,5	1000	848	18000
	900	900	900*		45		a_1
991		998					
1007		1010					
1078	1075	1075	1078*	0,55	80		
	1094						
1113	1113	1113	1111	0,45	70	1115	~ 3000
	1162						a_1
1192	1198	1191	1199*	0,6	80	1200	~ 2000
1272	1271	1271	1272*	0,6	220	1272	3600
1308	1326	1321	1318	0,45	3500	1307	27000
1379	1379	1379	1360*	0,6	100		a_1
1409	1408		1387	0,5	130		a_1
1432	1435		1423		~ 30		
	1449		1448*	0,6	100		a_1
1476	1470						
	1502		1508 }	0,5	270	1516	2700
1516	1515		1518 }				$b_1?$
1597	1600		~ 1600*		~ 200	1598	~ 2000
			~ 1700		~ 70	~ 1700	~ 2000
2900	2942	2942					
2960	2977	2977					a_1

polarisationsgrade und Intensitäten der beobachteten Raman-Linien angegeben. Die Intensitätswerte $\bar{S}$ sind bezüglich spektraler Empfindlichkeit, photochemischer Zersetzung und Absorption korrigiert und auf die Intensität der Linie $e - 459\text{ cm}^{-1}$ einer gleichen Anzahl streuender Moleküle von Tetrachlorkohlenstoff als Einheit bezogen.

Alle sicher nachgewiesenen Resonanz-Raman-Linien von *p*-Nitranilin (Tab. 4) treten auch im Infrarot-Spektrum auf, daher kann keine der Rasse a_2 zugeordnet werden. Die Linie 358 cm^{-1} liegt in einem mit den üblichen Infrarot-Geräten nicht zugänglichen Gebiet.

Die polarisierten Linien der Rasse a_1 sind meist auch sehr intensiv, da nur für sie die Spurstreuung erlaubt ist. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß sie durch den Resonanz-Raman-Effekt ganz besonders verstärkt werden [32]. Die polarisierten Raman-Linien bei $859, 1111, 1310$ und 1334 cm^{-1} sind mit Sicherheit der Rasse a_1 zuzuschreiben, wahrscheinlich auch die Linien bei $358, 1178, 1445$ und 1600 cm^{-1} .

Das Raman-Spektrum von *p*-Nitrodimethylanilin (Tab. 5) unterscheidet sich in den Wellenzahlen nur wenig von dem des *p*-Nitranilins, die Intensitäten sind um eine Größenordnung höher. Beim *p*-Nitrodiäthylanilin (Tab. 6) steigen die Intensitäten nochmals an. Es konnte eine ganze Anzahl weiterer Linien nachgewiesen werden. Die mit „*“ bezeichneten Linien treten auch im Spektrum von *N,N*-Diäthylanilin auf,

werden also von der Nitrogruppe nicht beeinflusst. Der verstärkte Resonanz-Raman-Effekt wirkt sich in einer Erhöhung der Depolarisationsgrade aus [31].

Die Zuordnung der gemessenen Linien zu bestimmten Schwingungsformen der Moleküle wird durch eine Modellrechnung erleichtert. Für ein etwas vereinfachtes Molekülmodell wurde eine solche Rechnung nach dem in [33] beschriebenen Verfahren von Schmid durchgeführt. Die Ergebnisse der Rechnung können den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Meßergebnissen gegenübergestellt werden. Über die hieraus möglichen Folgerungen für die Zuordnung wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Zusammenfassung

Drei verschiedene Methoden zur Bestimmung des „Skalenfaktors“, mit dessen Hilfe die Skala der Standardintensitäten der Raman-Linien in eine absolute Intensitätsskala umgerechnet werden könnte, wurden kritisch gegenübergestellt. Da die Ergebnisse nicht übereinstimmen, muß man sich weiterhin mit relativen Intensitätsangaben begnügen. Es wurde begründet, warum die Linie 459 cm^{-1} als Referenzlinie bevorzugt wird.

Die Raman-Linie $\nu_1 = 655\text{ cm}^{-1}$ von Schwefelkohlenstoff besteht aus mindestens fünf, die mit ihr in Fermi-Resonanz stehende Linie $2\nu_2 = 796\text{ cm}^{-1}$ aus mindestens vier Komponenten. Die Zuordnung dieser Komponenten wurde an Hand eines Energieniveauschemas erläutert (Abb. 2). Eine Gegenüberstellung mit Messungen von Stoicheff [20] (Tab. 1) an Schwefelkohlenstoff-Dampf ergibt gute Übereinstimmung. Aus dem Intensitätsverhältnis der Fermi-Resonanz-Komponenten wurde auf das Verhältnis der Intensitäten von Grund- und Oberton geschlossen.

Die Resonanz-Raman-Spektren von p-Nitranilin, p-Nitrodimethylanilin und p-Nitrodiäthylanilin wurden in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Methanol bei verschiedenen Konzentrationen registriert (Abb. 3 und 5). Die Geschwindigkeit der photochemischen Zersetzung nimmt in der angeführten Reihenfolge der Lösungsmittel ab. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Schorygin und Behringer wurden zahlreiche weitere Linien gefunden (Tab. 3). Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden im Bereich der Erregerlinie Hg-e und der von ihr angeregten Raman-Linien angegeben (Abb. 6). Die Raman-Linien einer absorbierenden Substanz sind am besten in Lösungen einer ganz bestimmten „optimalen Konzentration“ zu beobachten. Dies gilt im Gegensatz zu einer Annahme von Lippincott und Mitarbeitern [28] auch für stark absorbierende Substanzen (Abb. 7 und 8).

Nach Anbringung der Korrekturen für die photochemische Zersetzung und die Absorption ergibt sich Proportionalität zwischen der Intensität der Resonanz-Raman-Linien und der Konzentration (Abb. 9 und 10).

Die Nachweisgrenzen der Substanzen in den verschiedenen Lösungsmitteln mit Hilfe der Resonanz-Raman-Linie der totalsymmetrischen NO_2 -Schwingung wurden angegeben. So beträgt z. B. das kleinste nachweisbare Molverhältnis von p-Nitrodiäthylanilin in Methanol $v = 10^{-7}$, d. h. ein Molekül gelöste Substanz auf zehn Millionen Moleküle Lösungsmittel ist mit der verwendeten Anordnung noch nachzuweisen. Um die Zuordnung der Resonanz-Raman-Linien zu bestimmten Schwingungen zu erleichtern, wurden auch die Infrarotspektren der Substanzen in festem Zustand (in KBr) und in Lösung (in CCl_4 , CS_2 und C_6H_6) gemessen (Abb. 11). Zusammen mit den Wellenzahlen der infraroten Absorptionsbanden wurden in den Tab. 4, 5 und 6 die Wellenzahlen, Depolarisationsgrade und Intensitäten der beobachteten Resonanz-Raman-Linien angegeben.

Herrn Prof. Dr. Walther Gerlach möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Annahme derselben als Dissertation danken. Herrn Prof. Dr. Josef Brandmüller, Bamberg, danke ich für die Anregung zu der Arbeit, für die Bereitstellung der Hilfsmittel des Instituts und für Hinweise und Ratschläge. Herrn Privatdozent Dr. Heribert Moser, München, Herrn Prof. Dr. Josef Behringer, Eichstätt, Herrn Dr. Erich Schmid, München, und Herrn Dr. Gotthard Glatzer, Bamberg, danke ich für Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die finanzielle Hilfe gedankt, durch die diese Arbeit erst ermöglicht wurde.

Literatur

- [1] D. H. Whiffen, J. opt. Soc. America 47, 568 (1957).
- [2] J. Brandmüller und H. Schrötter, Z. Physik 149, 131 (1957).
- [3] G. Placzek, Handb. Radiologie VI/2, 205 (1934).
- [4] H. J. Bernstein und G. Allen, J. opt. Soc. America 45, 237 (1955).
- [5] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure II, New York 1945.
- [6] G. Allen und H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 33, 1137 (1955).
- [7] D. H. Whiffen, Proc. phys. Soc. [London] Ser. A 69, 375 (1956).
- [8] T. Yoshino und H. J. Bernstein, J. molecular Spectrosc. 2, 213 (1958).
- [9] T. Yoshino und H. J. Bernstein, Proc. Conf. Molec. Spectr. II, Pergamon Press, London, 141 (1959).
- [10] T. Yoshino und H. J. Bernstein, J. molecular Spectrosc. 2, 241 (1958).
- [11] J. Brandmüller, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayer. Akad. Wiss. 1954, 201.
- [12] H. W. Schrötter, Z. angew. Physik 12, 275 (1960).
- [13] J. Brandmüller und H. Moser, Z. angew. Physik 9, 567 (1957).
- [14] G. Placzek und E. Teller, Z. Physik 81, 209 (1933).
- [15] E. Fermi, Z. Physik 71, 250 (1931).
- [16] J. P. Mathieu, Spectres de Vibration et Symétrie des Molécules et des Cristaux, Paris 1945.
- [17] J. C. Evans und H. J. Bernstein, Canad. J. Chem. 34, 1127 (1956).
- [18] L. Giulotto und P. Caldirola, Z. physik. Chem. Abt. B 49, 34 (1941).
- [19] R. Mierzecki und N. I. Rezaev, Bull. Acad. polon. Sci., cl. 3, 5, 643 (1957).
- [20] B. P. Stoicheff, Canad. J. Physics 36, 218 (1958).
- [21] H. L. Welsh, P. E. Pashler und B. P. Stoicheff, Canad. J. Chem. 30, 99 (1952).
- [22] J. Behringer und J. Brandmüller, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 643 (1956).
- [23] P. P. Schorygin, Журнал Физической Химии [J. physik. Chem.] 21, 1125 (1947).
- [24] P. P. Schorygin und L. Kruschinski, Z. Physik 150, 332 (1958).
- [25] J. Behringer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 906 (1958).
- [26] J. Behringer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 544 (1958).
- [27] J. Brandmüller, Z. analyt. Chem. 170, 29 (1959).
- [28] E. R. Lippincott, J. P. Sibilis und R. D. Fisher, J. opt. Soc. America 49, 83 (1959).
- [29] J. T. Edsall und E. B. Wilson, J. chem. Physics 6, 124 (1938).
- [30] D. H. Rank und R. E. Kagarise, J. opt. Soc. America 40, 89 (1950).
- [31] D. G. Rea, J. molecular Spectrosc. (im Druck).
- [32] J. Behringer und J. Brandmüller, Ann. Physik (VII) 4, 234 (1959).
- [33] E. W. Schmid, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 533 (1960).

Lebenslauf

Am 8. August 1931 wurde ich in Gablonz (Neiße) als Sohn des Buchhalters Johann Schrötter und seiner Ehefrau Irma geb. Watzek geboren. Nach vier Klassen Volksschule besuchte ich von September 1941 bis Kriegsende die Oberschule in Gablonz. Die Vertreibung aus der Tschechoslowakei führte mich zuerst nach Thüringen, wo ich in Gotha für ein Jahr die Arnoldi-Oberschule besuchte. Im Jahre 1947 zogen wir nach Augsburg. Dort legte ich im Juli 1950 am Realgymnasium die Reifeprüfung ab. Anschließend begann ich mit dem Studium der Physik an der Universität München. Nach der Diplom-Vorprüfung im Juli 1953 bereitete ich mich durch Anfertigung einer Diplomarbeit im I. Physikalischen Institut der Universität München über „Das Intensitätsverhältnis von Raman- und Rayleigh-Linien beim Tetrachlorkohlenstoff“ auf die Diplom-Hauptprüfung vor, die ich im Mai 1957 bestanden habe. Seither beschäftigte ich mich im Physikalischen Institut der Hochschule Bamberg mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation.

